



Université de Montréal

# **Fonctionnalisation covalente de monocouches et bicouches de graphène**

par

Minh Nguyen

Département de chimie

Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures et postdoctorales  
en vue de l'obtention du grade de  
Maître ès sciences (M.Sc.) en chimie

Mars 2016

© Minh Nguyen, 2016

## Résumé

Le graphène est une nanostructure de carbone hybridé  $sp^2$  dont les propriétés électroniques et optiques en font un matériau novateur avec un très large potentiel d'application. Cependant, la production à large échelle de ce matériau reste encore un défi et de nombreuses propriétés physiques et chimiques doivent être étudiées plus en profondeur pour mieux les exploiter. La fonctionnalisation covalente est une réaction chimique qui a un impact important dans l'étude de ces propriétés, car celle-ci a pour conséquence une perte de la structure cristalline des carbones  $sp^2$ . Néanmoins, la réaction a été très peu explorée pour ce qui est du graphène déposé sur des surfaces, car la réactivité chimique de ce dernier est grandement dépendante de l'environnement chimique. Il est donc important d'étudier la fonctionnalisation de ce type de graphène pour bien comprendre à la fois la réactivité chimique et la modification des propriétés électroniques et optiques pour pouvoir exploiter les retombées. D'un autre côté, les bicouches de graphène sont connues pour avoir des propriétés très différentes comparées à la monocouche à cause d'un empilement des structures électroniques, mais la croissance contrôlée de ceux-ci est encore très difficile, car la cinétique de croissance n'est pas encore maîtrisée.

Ainsi, ce mémoire de maîtrise va porter sur l'étude de la réactivité chimique du graphène à la fonctionnalisation covalente et de l'étude des propriétés optiques du graphène. Dans un premier temps, nous avons effectué des croissances de graphène en utilisant la technique de dépôt chimique en phase vapeur. Après avoir réussi à obtenir du graphène monocouche, nous faisons varier les paramètres de croissance et nous nous rendons compte que les bicouches apparaissent lorsque le gaz carboné nécessaire à la croissance reste présent durant l'étape de refroidissement. À partir de cette observation, nous proposons un modèle cinétique de croissance des bicouches.

Ensuite, nous effectuons une étude approfondie de la fonctionnalisation du graphène monocouche et bicouche. Tout d'abord, nous démontrons qu'il y a une interaction avec le substrat qui inhibe grandement le greffage covalent sur la surface du graphène. Cet effet peut cependant être contré de plusieurs façons différentes : 1) en dopant chimiquement le graphène

avec des molécules réductrices, il est possible de modifier le potentiel électrochimique afin de favoriser la réaction; 2) en utilisant un substrat affectant peu les propriétés électroniques du graphène; 3) en utilisant la méthode d'électrogreffage avec une cellule électrochimique, car elle permet une modulation contrôlée du potentiel électrochimique du graphène. De plus, nous nous rendons compte que la réactivité chimique des bicouches est moindre dû à la rigidité de structure due à l'interaction entre les couches.

En dernier lieu, nous démontrons la pertinence de la spectroscopie infrarouge pour étudier l'effet de la fonctionnalisation et l'effet des bicouches sur les propriétés optiques du graphène. Nous réussissons à observer des bandes du graphène bicouche dans la région du moyen infrarouge qui dépendent du dopage. Normalement interdites selon les règles de sélection pour la monocouche, ces bandes apparaissent néanmoins lorsque fonctionnalisée et changent grandement en amplitude dépendamment des niveaux de dopage et de fonctionnalisation.

**Mots-clés : graphène, bicouches, croissance CVD, fonctionnalisation covalente, électrogreffage, défauts, spectroscopie infrarouge, interaction électron-phonon**

## Abstract

Graphene is a  $sp^2$  hybridized carbon nanostructure with incredible electronical and optical properties that make it interesting for various applications. Its large scale production is still a challenge and there is still some physical and chemical properties that need further studies to better exploit them. Covalent functionalization is a chemical reaction that can be used as a tool to study those properties because it breaks the  $sp^2$  crystalline structure, so it modulates the properties of graphene. There are not many studies of that reaction on graphene deposited on a surface because the chemical reactivity depends greatly on the chemical environment. That is why it is important to study the functionalization of graphene on surfaces to understand chemical reactivity and the modification of electronical and optical properties in order to potentially exploit the benefits.

This master thesis is focusing on the chemical reactivity of graphene to covalent functionalization and the study of its optical properties. First, we grow graphene using the chemical vapour deposition method. After the growth of monolayer, we change the parameters and we observe the formation of bilayers if the carbonated gas is present during the cooling step of the growth. From that observation, we propose a kinetic model of bilayer growth.

Then we proceed to a detailed study of monolayer and bilayer graphene functionalization. First, we demonstrate that there is a substrate effect that inhibits greatly the grafting of organic molecules on the graphene surface. However it is possible to overcome this substrate effect by different ways: 1) chemical doping of the graphene with reducing molecules can modify the electrochemical potential to enhance the reaction; 2) transferring graphene on a substrate that doesn't affect the electronical properties of graphene; 3) the use of an electrografting method with an electrochemical cell can also modulate the potential so the efficiency of the reaction is enhanced. Also, we observe that the chemical reactivity of bilayer graphene is lower compared to the monolayer because of structural rigidity caused by interlayer interaction.

Finally, we demonstrate that the infrared spectroscopy is a powerful tool to study the effect of functionalization and the effect of bilayers on the optical properties of graphene. We

observe some bands in the region of the mid-IR, while the infrared selection rules don't predict any. Also, the shape of those bands change greatly depending on the doping level when there is bilayers or when the graphene is functionalized.

**Keywords:** graphene, bilayer, CVD growth, covalent functionalization, electrografting, defaults, infrared spectroscopy, electron-phonon interaction

# Table des matières

Résumé.....	iii
Abstract .....	v
Table des matières.....	vii
Liste des figures .....	ix
Liste des sigles .....	xiii
Notation.....	xv
Remerciements.....	xviii
Chapitre 1 : Introduction.....	1
1.1 Mise en contexte .....	1
1.2 Défis et problématique de recherche.....	2
1.3 Objectifs de recherche.....	3
1.4 Plan du mémoire .....	4
Chapitre 2 : Théorie sur la fonctionnalisation.....	6
2.1 Propriétés électroniques du graphène .....	6
2.2 Méthodes de caractérisation de la fonctionnalisation .....	11
2.3 Fonctionnalisation non covalente .....	14
2.4 Fonctionnalisation covalente du graphène.....	17
2.5 Conclusion partielle .....	26
Chapitre 3 : Croissance du graphène par dépôt chimique en phase vapeur.....	28
3.1 Cinétique et mécanisme réactionnel de la croissance CVD.....	29
3.2 Méthodes expérimentales.....	37
3.3 Comparaison de la croissance de graphène monocouche et de bicouches .....	40
3.4 Conclusion partielle .....	53
Chapitre 4 : Étude de la fonctionnalisation du graphène .....	55
4.1 Méthode expérimentale.....	56

4.2 Effet du substrat de SiO <sub>2</sub> sur la fonctionnalisation du graphène .....	60
4.3 Résultats de la fonctionnalisation du graphène sur cuivre.....	65
4.4 Fonctionnalisation du graphène par modulation électrochimique du niveau de Fermi ..	72
4.5 Réactivité chimique des bicouches à la fonctionnalisation.....	76
4.6 Conclusion partielle .....	80
Chapitre 5 : Étude des propriétés optiques du graphène par spectroscopie infrarouge .....	82
5.1 Méthodes expérimentales.....	83
5.2 Étude infrarouge des bicouches de graphène.....	85
5.3 Étude infrarouge du graphène fonctionnalisé .....	90
5.4 Conclusion .....	97
Chapitre 6 : Synthèse et conclusions .....	98
6.1 Rappel de la problématique et objectifs de recherche .....	98
6.2 Synthèse des résultats obtenus .....	99
6.3 Travaux futurs.....	102
Bibliographie.....	I
Annexe .....	XVII
Voltampérogramme de la réaction d'électrogreffage .....	XVII
Spectre XPS du graphène fonctionnalisé .....	XVIII
Modèle cinétique de croissance de graphène monocouche .....	XIX
Modèle de la conductivité optique pour le graphène monocouche avec défauts.....	XXI



## Liste des figures

Figure 2.1 : Représentation de la maille primitive du graphène (à gauche) et de la première zone de Brillouin dont le cône de Dirac est situé aux points K et K' (à droite). .....	7
Figure 2.2 : Diagramme de dispersion des électrons dans la maille élémentaire avec agrandissement des diagrammes de bande à proximité d'un des points de Dirac. ....	8
Figure 2.3 : Densité d'état ( $\rho$ ) du graphène en fonction de l'énergie des électrons ( $\epsilon$ ) où $t$ et $t'$ représente l'interaction avec le plus proche voisin et le deuxième voisin. ....	10
Figure 2.4 : Spectre Raman d'une bordure de graphène avec les bandes principales, prises avec un laser d'énergie de 2.41 eV. ....	12
Figure 2.5 : Illustration des modes de résonnance correspondant aux bandes du spectre Raman du graphène. ....	13
Figure 2.6 : Schéma illustrant l'échange d'électrons entre une densité d'état du graphène et la densité d'état inoccupée d'une molécule. ....	16
Figure 2.7 : mécanisme de réaction de greffage de molécule organique sur la surface du graphène et de délocalisation du radical libre en position <i>ortho</i> . ....	18
Figure 2.8 : Schéma illustrant plusieurs réactions de fonctionnalisation covalente de l'oxyde de graphène. ....	20
Figure 2.9 : Mécanisme de réaction de fonctionnalisation du graphène avec le sel de diazonium, tirée de l'étude de Schmidt et coll. [74]. ....	22
Figure 2.10 : Schéma de mécanisme de réaction des cycloadditions sur le graphène. ....	26
Figure 3.1 : Caractérisation de surface du graphène obtenu par croissance CVD par Li et coll. ....	30
Figure 3.2 : Schéma des mécanismes de diffusion sur la surface du cuivre. ....	31
Figure 3.3 : Mécanisme réactionnel de la croissance CVD du graphène. ....	34
Figure 3.4 : Images obtenues par MEB du graphène monocouche cru sur cuivre par croissance CVD avec un grossissement de 3000 $\times$ . ....	41
Figure 3.5 : Spectre Raman du graphène monocouche transféré sur substrat de SiO <sub>2</sub> . ....	41

Figure 3.6 : Images obtenues par MEB à grossissement 3000× des îlots de bicouches obtenus par croissance CVD avec un a) b) refroidissement sur 3 minutes; c) d) refroidissement sur 10 minutes.....	43
Figure 3.7 : Spectres Raman du graphène monocouche et d'un îlot de bicouche de graphène transféré sur substrat de SiO <sub>2</sub> .....	44
Figure 3.8 : a) Image hyperspectrale Raman de bicouches obtenues par croissance CVD, obtenue par le système RIMA <sup>TM</sup> avec objectif 100× affichant l'intensité de la bande G. L'image a une dimension de 130 µm × 130 µm. b) Spectre Raman centré à la bande G d'un échantillon contenant une monocouche avec des bicouches et bicouches commensurées, obtenues sur le système RIMA <sup>TM</sup> .....	45
Figure 3.9 : Schéma illustrant la croissance des bicouches en dessous de la monocouche de graphène durant l'étape de refroidissement.....	47
Figure 3.10 : Recouvrement des bicouches de différentes tailles obtenues après une étape de refroidissement rapide et lent durant la croissance CVD (pour une surface analysée de 1300 µm <sup>2</sup> ), analysés en microscopie électronique à balayage.....	48
Figure 3.11 : a) Structure de bande de bicouches non commensurées à un angle $\theta$ avec une séparation de $\Delta k$ . b) Schéma illustrant le processus d'excitation d'un électron et création de phonons.....	51
Figure 3.12 : Monocouches transférés successivement l'une après l'autre sur un substrat de SiO <sub>2</sub> , obtenue par le système RIMA <sup>TM</sup> avec objectif 100×. L'image a une dimension de 130 µm × 130 µm.....	52
Figure 4.1 : Schéma du transfert humide sur un substrat.....	57
Figure 4.2 : Spectre Raman du graphène fonctionnalisé sur Si/SiO <sub>2</sub> (mauve, milieu) et fonctionnalisé après dopage avec hydrazine 1 mM (rouge, haut) comparé à la référence (noir, bas).....	61
Figure 4.3 : Schéma de l'effet du substrat de Si/SiO <sub>2</sub> sur le niveau de Fermi du graphène et de la modulation de celui-ci pour permettre la fonctionnalisation avec le sel de diazonium.....	64
Figure 4.4 : Spectre Raman à 514 nm d'excitation de graphène fonctionnalisé cru sur cuivre pour des temps de réaction de 5 et 20 minutes et pour des concentrations de $1 \times 10^{-5}$ M et $2 \times 10^{-5}$ M.....	66

Figure 4.5 : a) Évolution du rapport D/G obtenu en spectroscopie Raman en fonction du temps de fonctionnalisation et de la concentration; b) effet de la concentration de 4-BBDT sur le rapport D/G pour un temps fixe de 5 minutes.....	67
Figure 4.6 : Évolution spectre XPS du : a) brome (orbitale 3d) en fonction du temps et b) carbone total (orbitale 1s) ; c) Effet du temps de fonctionnalisation sur le rapport atomique Br/C.....	68
Figure 4.7 : Effet de la distance ( $L_d$ ) entre les ions $Ar^+$ bombardés sur le rapport d'intensité D/G des spectres Raman .....	70
Figure 4.8 : Schéma de réaction secondaire d'attaque du radical aryle sur les greffons de surface du graphène fonctionnalisé.....	72
Figure 4.9 : Voltampérogramme de la réaction d'électrogreffage de motifs iodophényles sur la surface du graphène sur Si/SiO <sub>2</sub> agissant comme électrode de travail .....	73
Figure 4.10 : Spectre Raman du graphène fonctionnalisé avec des motifs iodophényles par la méthode d'électrogreffage après 5 cycles.....	74
Figure 4.11 : a) Évolution du spectre XPS de l'atome d'iode (orbitale 3d) pour de graphène fonctionnalisé par électrochimie à potentiel fixe à -440 mV; b) effet du temps d'application du potentiel sur le rapport I/C. ....	75
Figure 4.12 : Spectres Raman du graphène monocouche et d'un îlot de bicouche de graphène fonctionnalisé.....	77
Figure 4.13 : a) Image optique de l'échantillon de graphène contenant des bicouches, obtenue avec un objectif de 50×; b) Image Raman de l'échantillon fonctionnalisé contenant des bicouches.....	79
Figure 5.1 : a) Spectre infrarouge d'une monocouche de graphène avant et après dopage; b) Spectre infrarouge d'une bicouche native de graphène et; c) d'une bicouche « artificielle »..	87
Figure 5.2 : Schéma représentant un diagramme de Feynmann de contributions à la fonction de réponse courant-courant pour des ordres inférieurs (à gauche) et dans le cadre de l'effet du phonon chargé (à droite). ....	89
Figure 5.3 : Spectre infrarouge du graphène monocouche non fonctionnalisé (pristine) et greffé avec des motifs iodophényles sur BaF <sub>2</sub> et dopés à plusieurs concentrations de DDQ...	91
Figure 5.4 : a et b) Diagramme de Feynmann illustrant les contributions à la fonction de réponse courant-courant, a) pour des bicouches de graphène, résultant une résonance de	

Fano, et b) pour une diffusion due à l'interaction phonon-défaut. c) Schéma des mécanismes intra- et interbande de diffusion due aux défauts pour un niveau de Fermi $k$ . ....	93
Figure 5.5 : Simulation du modèle proposé à plusieurs potentiels chimiques de dopage du graphène contenant des défauts. ....	95
Figure 5.6 : Spectre infrarouge d'échantillon de graphène contenant des bicouches fonctionnalisé et transféré sur $\text{CaF}_2$ .....	96

## Liste des sigles

4-BBDT	4-bromobenzènediazonium tétrafluoroborate
4-NBDT	4-nitrobenzènediazonium tétrafluoroborate
AFM	Microscopie à force atomique ( <i>Atomic Force Microscopy</i> )
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur ( <i>Chemical Vapor Deposition</i> )
DDQ	2,3-dichloro-5,6-diacyano-1,4-benzoquinone
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité ( <i>Density functional theory</i> )
EIG	Espèce intermédiaire graphitique
FSA	Facteur de sensibilité atomique
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
GO	Oxyde de graphène ( <i>graphene oxide</i> )
HOMO	Orbitales frontières hautes occupées ( <i>Highest occupied molecular orbital</i> )
IR	Infrarouge
iTA	Mode acoustique transversal dans le plan ( <i>in-plane transverse acoustic</i> )
iTO	Mode optique transversal dans le plan ( <i>in-plane transverse optic</i> )
JDOS	Densité d'état jointe ( <i>Joint density of states</i> )
LA	Longitudinale acoustique
LEEM	Microscopie électronique à faible énergie ( <i>Low Energy Electron Microscopy</i> )
LO	Longitudinale optique
LUMO	Orbitales frontières basses vacantes ( <i>Lowest unoccupied molecular orbital</i> )
MCT	Mercure-cadmium-tellure
MEB	Microscope électronique à balayage
MET	Microscope électronique à transmission
MIR	Moyen-infrarouge
oTA	Mode acoustique transversal hors plan ( <i>out-of-plane transverse acoustic</i> )
oTP	Mode optique transversal hors plan ( <i>out-of-plane transverse optic</i> )
PEEM	Microscopie électronique à photoémission ( <i>Photoemission electron microscopy</i> )

PEG	Polyéthylène glycol
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
ppb	partie par milliard
ppm	partie par million
RIE	Gravure ionique réactive (reactive-ion etching)
rpm	Révolutions par minute
SET	Transfert d'un électron ( <i>single electron transfer</i> )
STM	Microscopie à effet tunnel ( <i>Scanning Tunneling Microscopy</i> )
TGA	Analyse thermogravimétrique
XPS	Spectrométrie à photoélectrons induits par rayon-X ( <i>X-ray Photoelectron Spectrometry</i> )

## Notation

$a$	Paramètre de maille
$a_i$	Vecteur unitaire de l'espace réel ( $i = 1, 2$ )
$b_i$	Vecteur unitaire de l'espace réciproque ( $i = 1, 2$ )
$C_g$	Concentration du gaz
$C_s$	Concentration des espèces actives sur la surface
$d_{C-C}$	Distance interatomique du graphène
$E_a$	Énergie d'activation de la réaction
$E_{\text{dopant}}$	Potentiel de demi-cellule
$E_L$	Énergie du laser
$E_{\text{rédox}}$	Potentiel d'oxydoréduction
$F_{\text{MT}}$	Flux à travers la couche frontière ( <i>Mass transport</i> )
$F_{\text{SR}}$	Flux des espèces activées sur la surface
$H$	Hamiltonien
$h_g$	Coefficient de transport de masse
$K, K'$	Points de haute symétrie de la zone de Brillouin
$k_B$	Constante de Boltzmann
$K_s$	Constante de réaction de surface
$W(E)$	Distribution des énergies des états des molécules dopantes
$k$	Vecteur d'onde des électrons
$q$	Paramètre de Fano
$t$	Énergie de saut vers une différente maille
$t'$	Énergie de saut vers une même maille
$v_F$	Vitesse de Fermi
$\alpha$	Coefficient d'expansion thermique
$\Gamma$	Point de haute symétrie de la zone de Brillouin
$\gamma$	Largeur de résonance
$\varepsilon$	Énergie des électrons

$\lambda$	Longueur d'onde
$\mu_e$	Potentiel au niveau du vide
$\mu_E$	Moment de transition du continuum (électronique)
$\mu_\phi$	Moment de transition de l'état discret (phonon)
$\rho$	Densité d'états
$\sigma$	Conductivité optique
$\theta$	Angle critique de résonnance des bicouches de graphène
$\omega$	Fréquence plasma



À Maude.

## Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier mon directeur de maîtrise, Richard Martel, pour m'avoir donné la chance de travailler dans un groupe de recherche très dynamique et pour m'avoir appris à sortir de ma zone de confort pour pouvoir apprendre plus et devenir un meilleur scientifique. Je me sens particulièrement privilégié, même honoré, d'avoir été supervisé par un professeur aussi génial. En parallèle, j'aimerais remercier François Lapointe qui m'a pris sous son aile dès mon entrée dans le groupe de recherche et qui a été un excellent superviseur et complice de mes projets.

Au sein du groupe de recherche, j'aimerais remercier plus ou moins en ordre d'apparition : Pierre Lévesque, Nathalie Tang, Étienne Gaufrès, Nicolas Cottonye, Philippe Gagnon, Benoît Cardin St-Antoine, Maxime Biron, Saman Choubak, Delphine Bouilly, Élyse Adam, May Choueib, Béatrice Vanhorenbeke, Alexandre Favron, Vincent Aymong, Anne-Laurence Phaneuf, Charlotte Allard, Natasha Shoghi, Dhan Cardinal, Carl Charpin et Raffaella Nascimento. Tous ont été des collègues stimulants, des scientifiques hors pairs et ont contribué à rendre l'ambiance de groupe très amicale et agréable. J'aimerais aussi spécialement remercier Khalid Laaziri et Joel Legendre qui ont toujours su donner une aide technique précieuse et qui ont su nous dépanner lorsque nous étions face à un problème. Particulièrement, j'aimerais remercier William Courchesne qui a été un stagiaire extraordinaire et dont j'aimerais souligner son travail acharné et sa grande contribution au sein du groupe et pour mes projets de maîtrise.

J'aimerais souligner le travail de mes collaborateurs et des organismes scientifiques qui ont grandement contribué à l'avancement de mon travail. Tout d'abord, merci à Daniel Bélanger et à Galyna Shul de l'UQAM pour leur grande contribution dans le développement de la méthode d'électrogreffage. Merci à Christophe Clément du LMF pour m'avoir guidé et aidé dans les nombreuses manipulations de micro-fabrication en salle blanche. Merci au service de caractérisation LCM, particulièrement à Patricia Moraille pour ses conseils d'utilisation pour l'AFM et à Samir Elouatik pour son aide pour l'utilisation adéquate du spectromètre Raman. J'aimerais grandement remercier Josianne Lefebvre du GCM pour ses

très précieux conseils, suggestions et commentaires très pertinents sur l'utilisation du spectromètre XPS. Également merci au personnel du Canadian Light Source et de l'Université de la Saskatchewan pour leur accueil chaleureux et leur expertise lors de notre séjour à Saskatoon pour effectuer nos expériences avec le Synchrotron.

À travers mon parcours académique, j'ai eu la chance d'être dans un milieu riche pour l'apprentissage que représente l'Université de Montréal, mais d'un autre côté j'ai particulièrement apprécié la vie étudiante et sociale qui règne dans celle-ci. C'est pour cette raison que j'aimerais remercier mes amis proches David Gareau, Antoine Caron, Jonathan Rhéaume, Sophie Régnier et Alessa Mattia pour toujours avoir été là pour m'encourager et passer des moments mémorables. Je voudrais également adresser mes remerciements à l'AEDCUM pour avoir organisé tous ces événements où tout le monde pouvait se détendre et avoir du plaisir entre confrères chimistes.

D'autre part, il est important d'avoir du plaisir en dehors de l'école. C'est pour cela que je tiens fortement à remercier mon club de bateau-dragon pour m'avoir appris à garder une vie très active et palpitante. Parmi eux, je tiens particulièrement à remercier Victor Trinh, Sarah Som, Hong Tong, Paul Pham, Alexandre Beaulieu-Ouellet, Timothy Li et Martine Ongaro pour avoir été toujours proche de moi et toujours me demander si ma « science » avançait toujours bien et me voir sourire lorsque je leur réponds. Et jamais je n'oublierai de remercier mon ami de longue date Nicolas Reyburn pour ses précieux conseils sur le succès et la vie et toutes les fois qu'il a été là pour moi, malgré la distance qui nous séparent ou les événements difficiles.

En dernier lieu, j'aimerais remercier ma famille. En premier lieu Kim-Ly, car même s'il s'agit de ma petite sœur, elle a servi de réelle inspiration et n'a jamais arrêté de me supporter tout au long de mon cheminement universitaire en chimie. Aussi mes parents, car c'est bien malgré eux que j'ai commencé à aimer la chimie. En effet, voyant bien notre dégoût pour la chimie, ils ont mis beaucoup d'effort et fait beaucoup de sacrifices pour nous faire aimer la chimie. Et pour finir, merci à Marie-Pier qui a toujours su m'encourager pour aller plus loin, me supporter durant les hauts et les bas et m'offrir tout l'amour et la patience que personne d'autre n'aurait pu donner.

# Chapitre 1 : Introduction

## 1.1 Mise en contexte

Le graphène est défini comme étant une couche bidimensionnelle (2D) composée uniquement d'atomes de carbone hybridé  $sp^2$  arrangé en hexagone, à la façon d'un motif de nid d'abeille. En d'autres mots, il s'agit d'une feuille de carbone d'à peine un atome d'épaisseur [1]. Celle-ci est à la base de toutes les formes graphitiques, car son motif 2D de base peut adopter plusieurs structures différentes dont chacune possède des propriétés uniques tout aussi intéressantes : il peut en effet s'enrouler pour créer le buckminsterfullerène (système 0D du point de vue électronique), il peut se plier pour donner des nanotubes de carbone (système 1D), ou s'empiler pour former du graphite (système 3D).

P.R. Wallace était le premier à étudier de manière théorique une telle structure bidimensionnelle du carbone  $sp^2$  en 1947 dans une étude calculant la structure de bandes du graphite [2]. Cette dernière avec les études de McClure [3] et de Slonczewski et Weiss [4] viennent en contradiction aux théories de Landau et Peierls en 1938 [5] [6], qui stipulent que de telles couches minces sont très instables à certaines températures, argument prouvé expérimentalement par Mermin en 1968 [7].

Il aurait fallu attendre jusqu'en 2004 pour que Novoselov et Geim réussissent à isoler le graphène par la fameuse méthode d'exfoliation mécanique sur le graphite, ce qui leur a valu le prix Nobel de physique en 2010. Depuis, une panoplie de propriétés extraordinaires a été découverte par les très nombreuses études scientifiques dans beaucoup de groupes à travers le monde. Alors qu'une partie de cette recherche est consacrée au développement de nouvelles méthodes de synthèse pour avoir une production efficace de graphène, tel que la méthode d'exfoliation mécanique ou chimique [8] [9], la croissance CVD [10] ou par épitaxie sur SiC [11], l'autre axe est dédié à l'étude des propriétés du graphène. Parmi ceux-ci, nous pouvons parler de l'effet Hall quantique à température pièce [12], qui définit le comportement des électrons dans un système bidimensionnel soumis à basse température et à un champ

magnétique, la mobilité électronique atteignant les  $15\,000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$  (comparée au GaAs avec une valeur de  $200\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ) [1], un module de Young de 0,5 TPa [13], la résistance mécanique mesurée de 42 GPa (soit cent fois meilleur qu'une couche d'acier de la même épaisseur) [13], la transparence [14] et la conductivité thermique de  $5300\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (vingt fois meilleur que le papier d'aluminium conventionnel) [15]. Ces propriétés du graphène lui confèrent un très large potentiel d'application pouvant inclure les écrans tactiles flexibles [16], les panneaux solaires [14], les supercondensateurs à haute performance [17], les batteries à haute capacité de stockage [18] et les circuits à haute fréquence [19].

## 1.2 Défis et problématique de recherche

Malgré ces propriétés remarquables, il faudrait encore attendre longtemps avant de réellement assister à l'application du graphène dans les différents domaines d'intérêt. En effet, même s'il aurait été intéressant d'utiliser le graphène dans le domaine des semi-conducteurs, le graphène reste un semi-métal, car il ne possède pas de bande interdite étant donné que ses bandes de valence et de conduction se touchent à un seul point, ce qui est peu intéressant étant donné qu'il ne peut y avoir d'implémentation de porte logique, donc une très faible modulation du signal et un courant de fuite élevé [1] [20].

Il existe plusieurs stratégies pour ouvrir une bande interdite dans le graphène, ce qui permet de modifier les propriétés électroniques et optiques du graphène. Par exemple, l'obtention de bicouches fait en sorte qu'il y a un empilement des structures électroniques des deux couches de sorte qu'une bande interdite apparaisse [21] [22]. La production de ces bicouches reste cependant encore un défi, autant en croissance par épitaxie sur SiC [23] ou par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [24], car le mécanisme et les paramètres de ce type de croissance ne sont pas encore compris et bien contrôlés.

Le contrôle du caractère électronique du graphène peut également être réalisé par la fonctionnalisation. En effet, les défauts induits dans la structure électronique du graphène peuvent créer une bande interdite par la redistribution des états [25] [26]. Également, la fonctionnalisation du graphène avec certaines molécules peut grandement améliorer la

dispersion du matériau dans certains milieux, ce qui constitue une étape importante à franchir pour une éventuelle application du graphène, par exemple en biologie où la fonctionnalisation permet une biocompatibilité [27]. Également, il est possible d'avoir recours à la fonctionnalisation pour greffer des molécules pouvant amorcer la synthèse de brosse de polymère sur la surface du graphène, ce qui serait particulièrement intéressant pour la fabrication des nanocomposites polymère-graphène pouvant combiner les propriétés physiques et mécaniques des deux matériaux [28]. D'ailleurs, il est connu que la réactivité chimique des bicouches est très différente des monocouches de graphène à cause des interactions entre les couches [29], ce qui constitue un élément intéressant à explorer dans une étude approfondie de la fonctionnalisation.

### 1.3 Objectifs de recherche

Le but principal de cette maîtrise est la compréhension de la fonctionnalisation du graphène. Pour pouvoir atteindre cet objectif, il faut passer par plusieurs étapes primordiales permettant une étude approfondie et complète de la fonctionnalisation :

- 1. Développer un procédé de croissance CVD pour l'obtention contrôlée de bicouches de graphène :** cette première étape permettrait l'obtention des échantillons pour l'étude de la fonctionnalisation. Il serait donc important de rechercher et optimiser les paramètres de croissance permettant la croissance contrôlée d'une monocouche complète de graphène haute qualité sur des substrats de cuivre. De plus, le mécanisme de formation des bicouches serait étudié en détail pour pouvoir contrôler la taille et le nombre d'îlots bicouches de graphène.
- 2. Développer une méthode efficace de fonctionnalisation :** la fonctionnalisation covalente du graphène serait étudiée de fond en comble pour pouvoir contrôler les paramètres de réaction et ainsi atteindre de hauts taux de greffage. Ainsi, nous pourrions observer l'influence de la concentration des réactifs, le temps de fonctionnalisation, l'effet du substrat, l'effet du dopage chimique et l'effet de l'application d'une différence de potentiel sur le taux de fonctionnalisation. Le type de

réaction étudié serait l'addition de radicaux libres provenant de diazonium sur la surface du graphène.

3. **Étudier les propriétés chimiques et optiques des bicouches de graphène :** nous tenterons également de fonctionnaliser les îlots de bicouches obtenus par croissance CVD et comparer la réactivité de ces derniers avec celle de la monocouche. Sachant également que la structure électronique des bicouches est différente de celle des bicouches, les propriétés optiques seront étudiées en spectroscopie.
4. **Étudier les propriétés optiques du graphène une fois fonctionnalisé :** étant donné que la structure électronique du graphène est modifiée après la fonctionnalisation, il est intéressant d'observer ces changements de propriétés en spectroscopie, sachant que celle-ci est un puissant outil de caractérisation des propriétés structurales, électroniques et optiques du graphène.

## 1.4 Plan du mémoire

Dans un premier temps, le chapitre 2 sert de revue de littérature et un résumé sur la recherche effectuée jusqu'à ce jour sur la fonctionnalisation chimique du graphène. Nous allons y discuter de la réactivité chimique du graphène et allons présenter une panoplie de réactions de fonctionnalisation du graphène, passant par les réactions sur l'oxyde de graphène (GO), la fonctionnalisation covalente du graphène (incluant l'addition des radicaux libres, les cycloadditions, l'hydrogénation et addition d'halogènes) et la fonctionnalisation non covalente. Plusieurs perspectives d'applications y seront présentées en plus d'énumérer les techniques de caractérisation les plus utilisées pour analyser la fonctionnalisation, dont la plus commune est la spectroscopie Raman.

Ensuite, l'étude de la croissance CVD du graphène est présentée dans le chapitre 3. La procédure de croissance de monocouche et bicouches de graphène y est présentée en détail. C'est dans celui-ci que nous allons tenter de discuter du mécanisme de formation des

bicouches de graphène où les paramètres de croissance de ceux-ci seront contrôlés pour faire varier la taille des îlots de bicouches.

Dans le chapitre 4, nous allons discuter des résultats obtenus pour la fonctionnalisation de nos échantillons de graphène. Nous allons démontrer que l'effet du substrat joue un rôle capital sur le taux de greffage et suggérer des méthodes pour contrer cet effet et obtenir des taux de fonctionnalisation contrôlés en fonction du temps, de la concentration, du dopage et de l'application d'une différence de potentiel. La caractérisation des échantillons serait principalement effectuée par spectroscopie Raman et par spectrométrie à photoélectrons induits par rayons X (XPS). De plus, la réactivité chimique des bicouches sera étudiée en effectuant un greffage de molécules chimiques sur ceux-ci et sera comparée à celle des monocouches de graphène.

Ensuite, les propriétés optiques des bicouches obtenues par CVD seront étudiées en spectroscopie infrarouge et discutées dans le chapitre 5 où nous allons tenter d'analyser des bandes du graphène dans la région du moyen infrarouge. Nous discuterons également de ces propriétés optiques du graphène fonctionnalisé et allons proposer un modèle d'apparition des bandes du graphène par l'induction de défauts.

Finalement, les contributions scientifiques de la thèse et les perspectives sur l'avancement des connaissances seront présentées en synthèse à la conclusion.



## Chapitre 2 : Théorie sur la fonctionnalisation

Ce chapitre se veut être une brève mise en contexte et courte revue de la littérature sur la fonctionnalisation du graphène. Nous allons tout d'abord discuter des propriétés physiques, plus particulièrement les propriétés électroniques du graphène, pour ainsi comprendre l'impact de la fonctionnalisation sur ceux-ci. Ensuite, plusieurs méthodes de caractérisation de la fonctionnalisation seront présentées, dont la spectroscopie Raman qui est la méthode la plus utilisée pour ce type d'analyse, en discutant en détail les concepts de bandes caractéristiques au graphène et aux défauts, en plus de présenter quelques autres méthodes complémentaires à celle-ci.

Pour enchaîner, nous allons discuter de la fonctionnalisation non covalente où la conjugaison  $\pi$  du graphène n'est pas perturbée. Dans cette partie, nous allons accorder une importance sur le dopage chimique du graphène où le niveau de Fermi peut être modulé avec des molécules oxydoréductrices. Par après, nous allons introduire la fonctionnalisation covalente en présentant la théorie et les résultats expérimentaux présents dans la littérature jusqu'à ce jour, tel que le greffage de molécules organiques par des radicaux libres ou les diénophiles sur la surface du graphène, la réactivité des groupes oxygènes sur l'oxyde de graphène, et la liaison de l'hydrogène ou des halogènes pour former du graphane ou du fluorographène. Plusieurs exemples d'applications seront suggérés pour chacune des méthodes de fonctionnalisation différentes.

### 2.1 Propriétés électroniques du graphène

Pour la compréhension des propriétés optiques étudiés, autant en spectroscopie Raman et infrarouge, et du mécanisme de fonctionnalisation où la structure électronique et le transfert d'électrons par dopage ont un impact majeur, il est important d'effectuer une brève revue de la structure de bande à proximité du point de neutralité (point de Dirac) et à la densité d'états.

### 2.1.1 Structure de bandes

La maille primitive du graphène est composée de deux atomes de carbones non équivalents A et B et est caractérisée par les vecteurs unitaires  $a_1$  et  $a_2$ . Le paramètre de maille est :

$$a = |\mathbf{a}_i| = 2 \times \cos(\pi/6) \times d_{C-C} = 2.49 \text{ \AA} \quad (i = 1, 2), \quad (1)$$

alors que les vecteurs unitaires sont définis par les vecteurs unitaires suivants :

$$\mathbf{a}_1 = \left( \frac{\sqrt{3}}{2} a, \frac{a}{2} \right) \quad \mathbf{a}_2 = \left( \frac{\sqrt{3}}{2} a, -\frac{a}{2} \right), \quad (2)$$

où  $a \approx 1.42 \text{ \AA}$ .

La première zone de Brillouin du graphène représente l'espace réciproque du graphène et les vecteurs de celui-ci sont :

$$\mathbf{b}_1 = \left( \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right) \quad \mathbf{b}_2 = \left( \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a} \right), \quad (3)$$

avec le paramètre de maille suivant :

$$|\mathbf{b}_i| = 4\pi/\sqrt{3}a = 2.91 \text{ \AA}^{-1}, \quad (4)$$

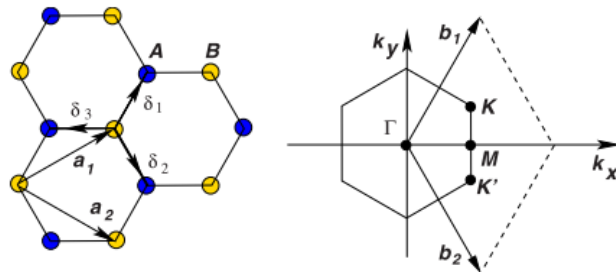


Figure 2.1 : Représentation de la maille primitive du graphène (à gauche) et de la première zone de Brillouin dont le cône de Dirac est situé aux points K et K' (à droite). Reproduit avec la permission de l'American Physical Society : Reviews of Modern Physics (Castro Neto, Guinea, Peres, Novoselov et Geim [12]), © 2009.

Les électrons peuvent sauter d'un atome de carbone vers son plus proche voisin (où  $t$  est l'énergie de saut vers une différente maille) ou son deuxième voisin (où  $t'$  est l'énergie de saut vers une même maille). Il s'agit du modèle des interactions fortes et celle-ci peut être décrite en commençant par l'Hamiltonien suivant :

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (a_{\sigma,i}^t b_{\sigma,j} + H.c.) - t' \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle, \sigma} (a_{\sigma,i}^t a_{\sigma,j} + b_{\sigma,i}^t b_{\sigma,j} + H.c.), \quad (5)$$

où  $a_{i,\sigma}$  ( $a_{i,\sigma}^t$ ) élimine (ou crée) un électron de spin  $\sigma$  ( $\sigma = \uparrow, \downarrow$ ) sur le site  $\mathbf{R}_i$  sur le site A.

Les bandes d'énergie peuvent être calculées en résolvant cet Hamiltonien. Ainsi, on obtient l'équation suivant :

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm t \sqrt{3 + f(\mathbf{k})} - t' f(\mathbf{k}), \quad (6)$$

$$f(\mathbf{k}) = 2 \cos(\sqrt{3}k_y a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right), \quad (7)$$

où le signe positif s'applique pour la bande supérieure ( $\pi^*$ ) et le signe négatif pour la bande inférieure ( $\pi$ ). Avec les paramètres  $t = 2.8$  eV et  $t' = -0.2t$ , nous obtenons la figure suivante :

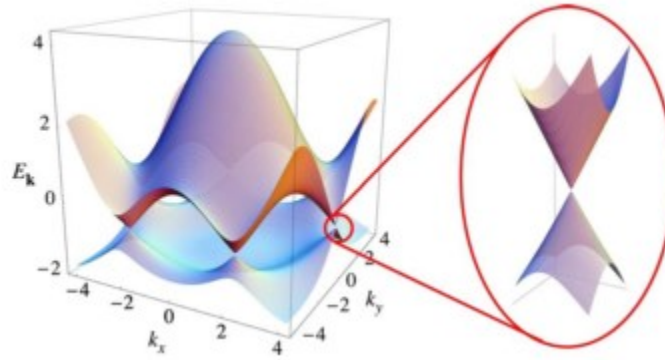


Figure 2.2 : Diagramme de dispersion des électrons dans la maille élémentaire avec agrandissement des diagrammes de bande à proximité d'un des points de Dirac. Reproduit avec la permission de l'American Physical Society : Reviews of Modern Physics (Castro Neto, Guinea, Peres, Novoselov et Geim [12]), © 2009.

Il y a un bris de symétrie électron-trou étant donné que  $t'$  est non nul, ce qui fait que la structure de bande est asymétrique. De plus, il est intéressant de constater que les bandes  $\pi$  et  $\pi^*$  se touchent aux points K et K', également appelés points de Dirac ou de neutralité, alors que la densité d'état est infime. La dispersion proche de ces points peut être évaluée avec  $E_{\pi,\pi^*} = \pm \hbar v_F |\mathbf{k}_K| + \dots$  où  $v_F = 3 t \frac{d_C - c}{2\hbar} \approx 10^6 \text{ m s}^{-1}$  est la vitesse de Fermi et  $\mathbf{k}_K$  est le vecteur d'onde relatif au point K. Ainsi, on peut voir que près du point de Dirac la dispersion forme un cône dont la pente est linéaire et proportionnelle à  $v_F$ , mais indépendante de la masse ou de l'énergie cinétique des porteurs. Ces derniers agissent comme des particules sans masse dont le comportement peut être décrit par l'équation de Dirac et sont appelés des fermions de Dirac.

La compréhension du comportement des électrons dans la structure de bande à ces points de symétrie dans le réseau réciproque du graphène est très importante pour l'analyse détaillée des propriétés optiques, car l'apparition de bandes à la spectroscopie Raman et infrarouge dépend grandement des processus de diffusion après excitation des électrons autour de ces points.

### 2.1.2 Densité d'états

À partir du modèle d'interactions fortes, il est également possible de calculer la densité d'états pour une unité graphitique en dérivant l'Hamiltonien décrit dans l'équation (5). Près du point de Dirac, nous pouvons approximer celle-ci avec l'équation suivante :

$$\rho(E) = \frac{2A_C}{\pi} \frac{|E|}{v_F^2}, \quad (8)$$

où  $A_C$  est l'aire de la maille élémentaire donnée par  $A_C = 3\sqrt{3}a^2/2$ . La densité d'état est présentée à la figure 2.3 en fonction de  $\varepsilon = E - E_0$  dans les deux cas, soit  $t'=0$  ou  $t'=0,2t$  où nous pouvons observer une différence entre les électrons et les trous. Proche du point de Dirac, le diagramme de densité d'état adopte un profil quasi triangulaire, mais plafonne à haute énergie dû aux contributions d'états se trouvant aux points  $\Gamma$  et M. Ce diagramme

illustre bien le comportement des électrons du graphène en fonction du niveau de Fermi ( $E_F$ ) et est très pertinent pour les transferts d'électron et le dopage, influençant grandement les propriétés électroniques du graphène et la réactivité chimique.

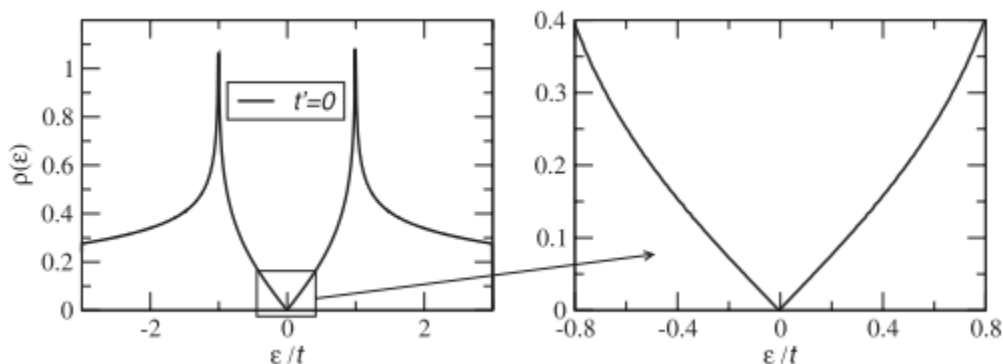


Figure 2.3 : Densité d'état ( $\rho$ ) du graphène en fonction de l'énergie des électrons ( $\epsilon$ ) où  $t$  et  $t'$  représente l'interaction avec le plus proche voisin et le deuxième voisin. Les figures à droite représentent le diagramme plus proche du point de Dirac. Reproduit avec la permission de l'American Physical Society : Reviews of Modern Physics (Castro Neto, Guinea, Peres, Novoselov et Geim [12]), © 2009.

Ces structures de bande démontrent qu'il n'y a pas de bande interdite, ce qui rend l'application du graphène dans le domaine de l'électronique paraît moins alléchant, car ces types d'application nécessitent une bonne modulation du signal, un courant de fuite élevé [1] [20] et une stabilité dans divers mélanges [27].

Cet obstacle majeur peut cependant être contourné en ayant recours à la fonctionnalisation. En effet, ce procédé peut contrôler les propriétés électroniques par le changement de la structure électronique de  $sp^2$  à  $sp^3$ . C'est ce qui fait que cette réaction représente une étape capitale à franchir pour une application plus vaste du graphène dans les différents domaines d'intérêt du matériau [25] [26]. C'est donc pour cette raison qu'il y a de plus en plus de recherche focalisée sur la fonctionnalisation du graphène incluant les réactions avec les molécules organiques ou inorganiques, la modification chimique de la surface du graphène et les caractérisations des interactions covalentes ou non covalentes avec le graphène [27] [30] [31].

## 2.2 Méthodes de caractérisation de la fonctionnalisation

### 2.2.1 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est un outil puissant pour caractériser le graphène et tous ses dérivés, en particulier les nanotubes de carbone, car il s'agit d'une méthode à la fois rapide et très précise pour l'analyse de la structure mécanique et électronique de ces matériaux [32] [33] [34]. Pour bien comprendre et interpréter le spectre Raman du graphène, il est utile de décrire brièvement la théorie de dispersion des phonons, dont le diagramme de dispersion en fonction des points du graphène est illustré à la figure 2.4.

Avec deux atomes non équivalents qui constituent la maille primitive du graphène, il existe six bandes de dispersion du graphène, dont trois branches acoustiques (A) et trois branches optiques (O). Lorsqu'il n'y a qu'une seule branche acoustique et une branche optique, les vibrations des atomes sont perpendiculaires au plan graphitique (o). Dans le cas où il y a deux branches acoustiques et deux branches optiques, les vibrations sont à l'intérieur du plan graphitique (i). En fonction de la direction des vibrations, les modes des phonons sont longitudinales (L) lorsque qu'ils sont parallèles au lien A-B carbone-carbone, ou transverse (T) lorsqu'ils sont perpendiculaires. Ainsi, les bandes de dispersions des phonons sont nommées LO, iTO, oTO, LA, iTA et oTA.

Les modes optiques iTO et LO au point  $\Gamma$  de la 1<sup>re</sup> zone de Brillouin du graphène correspondent aux vibrations du lien A-B carbone-carbone et appartiennent à la représentation bidimensionnelle  $E_{2g}$ . Dans le spectre Raman, ces vibrations sont représentées dans la bande G qui est située aux alentours de  $1600\text{ cm}^{-1}$ , comme sur le spectre typique du graphène présenté à la figure 2.4. Il s'agit d'une diffusion de premier ordre, car le processus d'excitation de l'électron est effectué à l'intérieur d'une même bande électronique à un point K du graphène. Cette bande représente surtout la vibration des carbones  $sp^2$  dans le plan du graphène et est absente dans le cas où il n'y a pas de graphène.

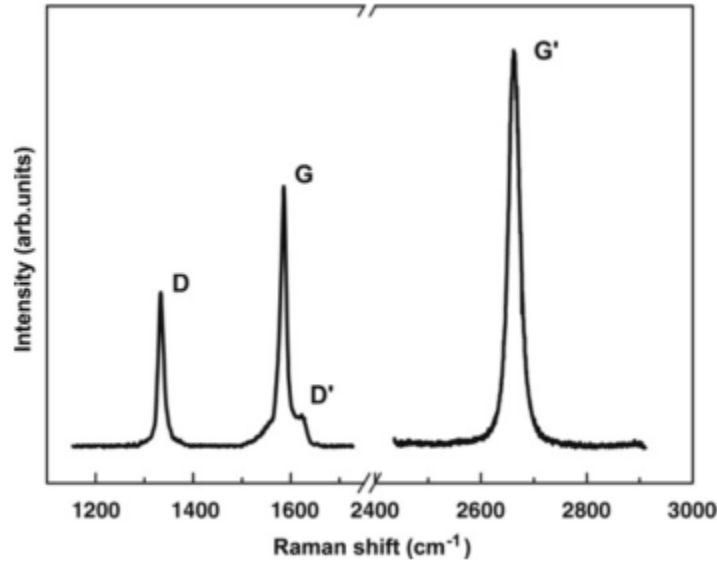


Figure 2.4 : Spectre Raman d’une bordure de graphène avec les bandes principales, prises avec un laser d’énergie de 2.41 eV. Reproduit avec la permission de Elsevier : Physics Reports (Malard, Pimenta, Dresselhaus et Dresselhaus [33]), © 2009.

La bande 2D (G’ dans certaines publications) est située à  $2700\text{ cm}^{-1}$ . Il s’agit d’un processus Raman de second ordre et peut être décomposé en deux étapes : la double et la triple résonance. Ces deux processus combinés font en sorte que la bande 2D est plus grande en intensité que la bande G du mode graphitique. Celle-ci a également la particularité de fournir de l’information sur le nombre de couches de graphène. En effet, l’empilement des bandes électroniques fait en sorte que les processus de résonance devient plus complexes, car la diffusion des électrons ou des phonons de la bande d’une couche à l’autre est plus probable, ce qui résulte alors en un élargissement de la bande 2D, d’une largeur de mi-hauteur de  $30\text{ cm}^{-1}$  pour la monocouche à  $45\text{ cm}^{-1}$  pour des bicouches, dues à la convolution des pics résultants de ces processus. Pour ce qui est de multicouches, les pics auront des intensités différentes, ce qui a pour conséquence une bande 2D avec une allure différente.

Si le graphène ne contient pas de défaut pour interrompre le réseau périodique, donc lorsque la structure est dite primitive, la bande G et 2D sont les bandes principales sur le spectre Raman du graphène. Cependant, s’il y a des défauts ou des désordres sur la structure du graphène, une bande D située à  $1350\text{ cm}^{-1}$  apparaît. Il s’agit également d’un processus de

double résonance où l'électron dans la structure de bande au point K, excité par le laser, peut être diffus à cause de l'apparition du défaut. Certains associent cette bande comme étant les vibrations de mode  $A_{1g}$  des carbones  $sp^3$  alors elle est absente lorsque le graphène est de haute qualité cristalline. Également, plus il y a de défauts ou de désordre, plus cette bande devient grande. Ainsi, un rapport d'intensité entre la bande D et la bande G ( $I_D/I_G$ ) peut être une mesure fiable de la densité de défauts contenus dans l'échantillon sondé [32].

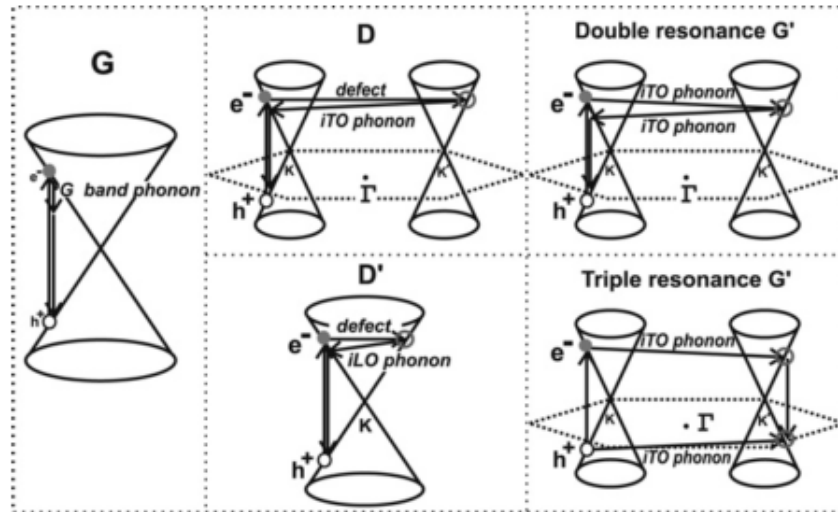


Figure 2.5 : Illustration des modes de résonance correspondant aux bandes du spectre Raman du graphène. Reproduit avec la permission de Elsevier : Physics Reports (Malard, Pimenta, Dresselhaus et Dresselhaus [33]), © 2009.

En plus de la bande D, une bande  $D^*$  apparaît. Il s'agit également d'une double résonance, mais dans un autre emplacement de la même structure de bande du même point K ou  $K'$ . La recombinaison des bandes D et  $D^*$  fait apparaître une bande  $D + D^*$  apparaissant autour de  $2930 \text{ cm}^{-1}$ . Tout comme la bande D, l'intensité de la bande  $D^*$  et de la bande  $D + D^*$  augmente en fonction du nombre de défauts et de désordre. Aussi, lorsqu'on fonctionnalise le graphène, on observe un élargissement de la bande 2D qui est associée à un décalage hypsochromique dû à une interaction électronique entre couches, ce qui sépare la bande 2D en 4 pics convolués pour le graphène bicouche ou en 2 pics convolués pour le graphite [32].



### 2.2.2 Autres méthodes complémentaires

La spectrométrie à photoélectrons induits par rayons X est très utile pour effectuer une analyse de surface. Cette analyse élémentaire permet la détection des hétéroatomes, car le graphène ne contient que des atomes de carbones  $sp^2$ . Une analyse détaillée des spectres peut être utile pour connaître la nature des liaisons atomiques en comparant les spectres avant et après la fonctionnalisation et quantifier la présence d'atomes de greffons. Cette même analyse peut être effectuée par analyse dispersive en énergie par rayon X (EDX) [35]. Par analyse thermogravimétrique (TGA), il est possible d'effectuer une analyse de dé-fonctionnalisation par hausse de température et mesurer la masse des échantillons en fonction de la température. Les différences dans les courbes permettent également une approximation du nombre de groupes greffés sur la surface du graphène [35] [36].

Il est possible d'utiliser la microscopie à effet tunnel (STM) pour observer directement le recouvrement de surface des molécules greffées sur le graphène. Les défauts de structure électronique peuvent être immédiatement observés sur les images de topographie et une certaine corrélation entre la densité électronique des groupements greffés et la périodicité du matériau peut être utile pour effectuer des mesures de transport [25]. La fonctionnalisation peut également être observée en microscopie électronique à transmission (MET). Dans le cas de graphène monocouche monocristalline, la structure du graphène paraît transparente, ce qui en fait un bon outil pour déterminer le nombre de couches de graphène aux bordures. Lorsque le plan graphitique est fonctionnalisé, il est possible d'observer la morphologie du graphène et des groupements greffés. Cette morphologie peut également être analysée par microscopie électronique à balayage (MEB) [37] et par microscopie à force atomique (AFM) [38].

## 2.3 Fonctionnalisation non covalente

Les atomes de carbone du graphène sont hybridés  $sp^2$  et sont liés ensemble par des liens  $\sigma$  via les orbitales  $s$ ,  $p_x$  et  $p_y$  et des liens  $\pi$  via les orbitales  $p_z$ . Cette nature aromatique du graphène fait en sorte que le matériau possède un très dense nuage électronique au-dessus et

en dessous du plan. De plus, cette aromaticité peut permettre une adsorption physique des molécules sur la surface du graphène par des interactions non covalentes telles que Van der Waals, hydrophobiques et électrostatiques. Ainsi, cette méthode ne perturbe pas le réseau  $\pi$  du graphène.

Par exemple, il est possible de faire adsorber des molécules de pyrène étant donné que ceux-ci peuvent former une interaction  $\pi$ - $\pi$ , particulièrement intéressante pour l'électronique flexible et transparente étant donné que le graphène est plus flexible et coûte moins cher à produire que l'oxyde d'étain-indium (ITO) et a une meilleure conversion de puissance [39] [40]. Également, l'ADN peut être adsorbé sur la surface du graphène, ce qui particulièrement intéressant pour la catalyse ou la biodétection [41] [42] [43]. La surface du graphène peut aussi être décorée avec des nanoparticules de métal pour la fabrication de pile à combustible. La littérature suggère fréquemment de l'utilisation de composites graphène-oxydes de métal comme anode pour les batteries de lithium, car la meilleure dispersion des composés et une meilleure conductivité du substrat permet une meilleure performance et capacité de charge [44] [45] [46]. D'un autre côté, le dépôt de puits quantiques sur le graphène améliore grandement le transport de charge et augmente considérablement l'efficacité des panneaux solaires [47].

### 2.3.1 Dopage chimique

Le dopage du graphène est également une fonctionnalisation non-covalente et a lieu lorsqu'il y a un transfert de charge entre celui-ci et le dopant. Ce concept est bien expliqué dans le cadre de la théorie de Marcus-Gerisher [1].

Pour le dopage chimique, le transfert de charge est déterminé par la densité d'états de la plus haute orbitale occupée (HOMO, highest occupied molecular orbital) ou de la plus basse orbitale vacante (LUMO, lowest unoccupied molecular orbital) de la molécule dopante, et par le niveau de Fermi du graphène. Cette distribution des énergies des états du dopant est estimée par :

$$W(E) = W_0 \exp \left[ \frac{-(E - E_{dopant})^2}{4k_B T \lambda} \right], \quad (9)$$

où  $\lambda$  est l'énergie de réorganisation du solvant,  $W_0 = \sqrt{4k_B T \lambda}$  est un facteur de normalisation,  $T$  est la température et  $k_B$  est la constante de Boltzmann.  $E_{dopant}$  correspond au potentiel de demi-cellule et peut être calculée à partir de l'équation de Nernst :

$$E_{dopant} = E_{dopant}^- - \frac{k_B T}{ze} \ln Q, \quad (10)$$

$$Q = \frac{\prod_j a_j^{v_j}}{\prod_i a_i^{v_i}}, \quad (11)$$

où  $E_{dopant}^-$  est le potentiel standard de demi-cellule,  $z$  est le nombre d'électrons transférés et  $Q$  le rapport des activités des produits  $a_j$  sur les activités des réactifs  $a_i$  portés à la puissance de leurs coefficients stœchiométriques  $v_j$  et  $v_i$ .

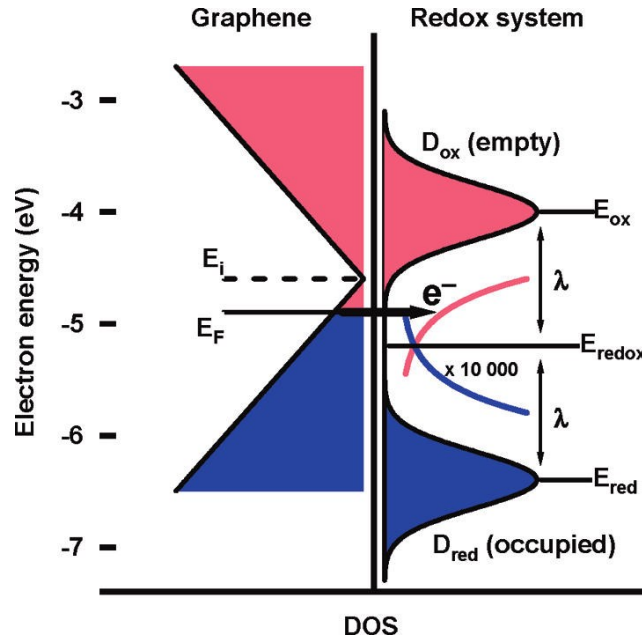


Figure 2.6 : Schéma illustrant l'échange d'électrons entre une densité d'état du graphène et la densité d'état inoccupée d'une molécule. Dans cette figure,  $E_F$  est le niveau de Fermi,  $D_{ox}$  et  $D_{red}$  sont les représentations des orbitales occupées et inoccupées de la molécule où  $E_{redox}$  est le potentiel d'oxydo-réduction moyen,  $E_{ox}$  et  $E_{red}$  sont les potentiels d'oxydation et de réduction de la molécule et  $\lambda$  est

l'énergie pour une probabilité maximale de trouver une orbitale inoccupée. Reproduit avec la permission de l'American Chemical Society : Nano Letters (Levesque, Sabri, Aguirre, Guillemette, Sijaj, Desjardins, Szkopek et Martel [48]), © 2011.

Si l'énergie de l'HOMO du dopant est au-dessus du niveau de Fermi du graphène, le dopant agit en tant que donneur et le transfert de charge se fait du dopant vers le graphène. Si l'énergie de la LUMO du dopant est en dessous du niveau de Fermi du graphène, le dopant agit en tant qu'accepteur et le transfert de charge se fait du graphène vers le dopant. D'un autre côté, le niveau de Fermi peut se déplacer en dessous du point de Dirac et on dit dans ce cas que le graphène est dopé p. S'il est dopé n, le niveau de Fermi se trouve au-dessus du point de Dirac du graphène. Ce processus est illustré dans la figure 2.6 et représente schématiquement le chevauchement des densités d'états électroniques du graphène avec celle des molécules dopantes, permettant un transfert des électrons.

## 2.4 Fonctionnalisation covalente du graphène

La réaction de fonctionnalisation covalente impliquant un couplage carbone-carbone est parmi les réactions les plus populaires, permettant par exemple un greffage de petites molécules (chaines aliphatiques ou motifs aromatiques) ou de macromolécules tels que des polymères ou molécules biologiques. En suivant une procédure précise de fonctionnalisation à plusieurs étapes, il est possible d'améliorer la solubilité du graphène dans les solvants [49]. En effet, à cause de sa nature hydrophobique, le graphène n'a pas une bonne solubilité dans la plupart des solvants, car les feuillets de graphène ont tendance à former des agrégats à cause des fortes interactions  $\pi$  entre eux [50]. Cela rend difficile une bonne dispersion du graphène en solution sans l'aide de surfactants [51]. Pour remédier à cette situation, les chimistes ont eu recours aux mêmes méthodes utilisées afin d'augmenter la solubilité des nanotubes de carbone ou le graphite, soit la fonctionnalisation avec des molécules possédant des groupements chimique favorisant la dispersion [52].

De plus, il est possible d'avoir recours à la fonctionnalisation pour greffer des macromolécules ou des polymères pour la fabrication de films composites [8] [53]. On peut s'attendre que les composites polymère-graphène possèdent des propriétés grandement supérieures aux propriétés viscoélastiques, mécaniques et thermiques du graphène. Par le même type de réaction, il est possible d'ajouter des groupes fonctionnels qui peuvent élargir les propriétés du graphène par la formation d'un complexe accepteur-donneur, faisant en sorte qu'il y a une certaine modulation de la conductivité électronique ou des propriétés optiques et photovoltaïques [54] [55].

### 2.4.1 Réactivité chimique du graphène

Malgré la stabilité des liaisons C-C, certaines réactions avec des molécules organiques peuvent tout de même avoir lieu sur le graphène. Pour ce faire, les orbitales frontières de celles-ci doivent interagir avec les électrons  $\pi$  du graphène, à condition que le niveau de Fermi de ce dernier permette ce transfert d'électrons (voir section 2.3.1). La formation d'un lien covalent carbone-greffon sur le plan du graphène nécessite un bris des liaisons  $sp^2$  pour former des liaisons  $sp^3$ . Cela va créer un électron non-pairé sur le site adjacent du site du nouveau lien covalent, tel qu'illustré dans la figure 2.7, créant une hausse de réactivité et une délocalisation de la conjugaison des électrons  $\pi$  [30].

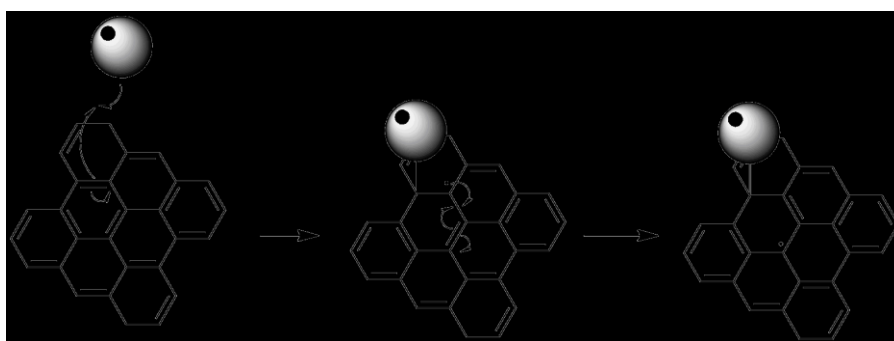


Figure 2.7 : mécanisme de réaction de greffage de molécule organique sur la surface du graphène et de délocalisation du radical libre en position *ortho*.

Une densité d'électron non-uniforme sur la surface du graphène fait en sorte que la liaison  $\pi$  entre deux atomes de carbones peut être plus forte (ou plus faible) à certains emplacements. Les zones les plus tendus ont une plus grande réactivité puisque la grande densité électronique permet un échange d'électrons avec les molécules organiques de fonctionnalisation. De manière thermique (en exploitant le coefficient d'expansion négatif du graphène [56]) ou en appliquant un potentiel de zone [57], il est possible de contrôler de manière périodique la réactivité de la surface et d'effectuer une fonctionnalisation stœchiométrique du graphène, car on crée des ondulations électroniques sur la surface dont le sommet de ceux-ci est plus réactif.

### 2.4.2 Fonctionnalisation de l'oxyde de graphène

L'oxyde de graphène (GO) est la forme de graphène la plus utilisée pour la dispersion en solution. Cette dernière est obtenue par l'oxydation du graphite avec de l'acide pour incorporer des groupements fonctionnels à base d'oxygène sur la surface du graphène tel que les groupements carbonyles, époxy, hydroxyles [58] [59]. La dispersion en solvant est réalisable étant donné que les espèces oxygènes sont négativement chargées et présentent une répulsion électrostatique, résultant en une solvation. Cependant, la présence de celles-ci perturbe la conjugaison  $\pi$ , faisant en sorte que le graphène devient un isolant.

Cette forme de graphène a la particularité d'être fluorescent et cette propriété peut même être modulée par la réduction, par exemple avec de l'hydrazine qui cause un déplacement bathochromique dans l'émission de photoluminescence [60], ou par le coupage avec d'autres molécules, par exemple avec le polyéthylène glycol (PEG) qui cause un déplacement hypsochromique dans l'émission [61]. De plus, la réduction par la déshydratation hydrothermale de l'oxyde de graphène a la particularité d'éliminer les groupes oxygènes et de reformer l'aromaticité du graphène [62]. Il est important de mentionner que la densité et l'emplacement des espèces oxygènes ne peuvent être contrôlés, ce qui fait que la fonctionnalisation de l'oxyde de graphène est non-stœchiométrique.

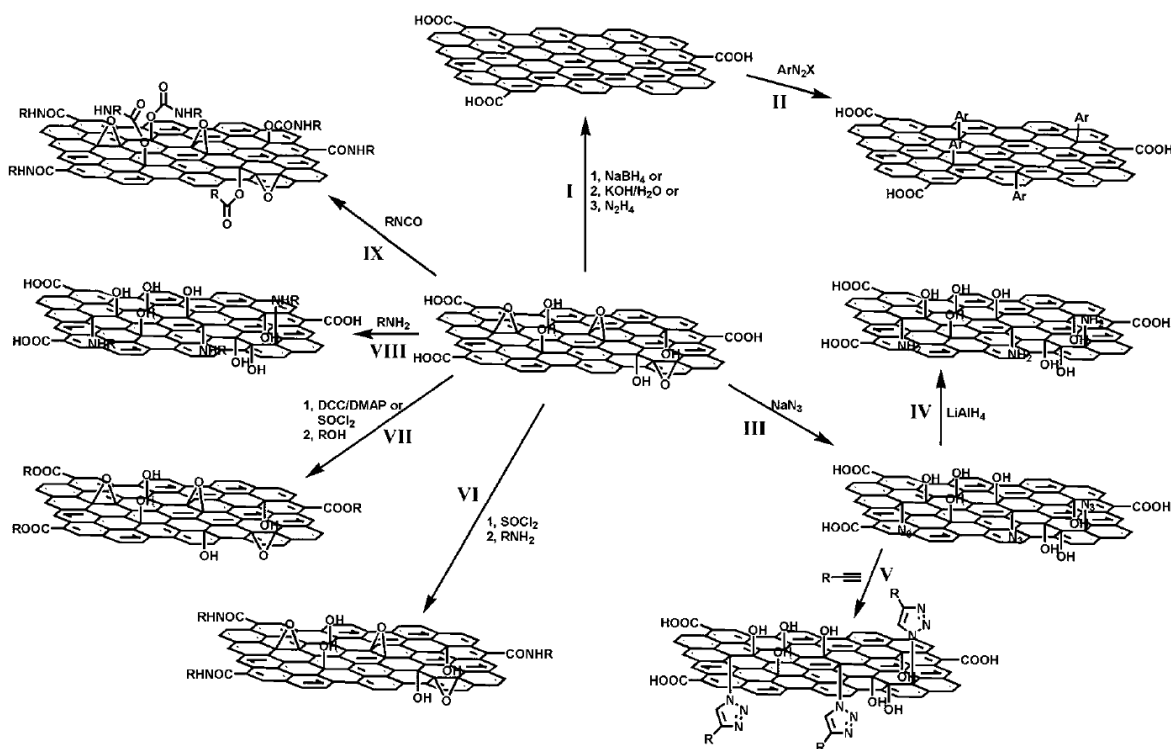


Figure 2.8 : Schéma illustrant plusieurs réactions de fonctionnalisation covalente de l'oxyde de graphène. Reproduit avec la permission de la Royal Society of Chemistry : Journal of Materials Chemistry (Loh, Bao, Ang et Yang [30]), © 2010.

La très grande variété de réactions de fonctionnalisation sur les différents groupements oxygène (dont les principales sont illustrées sur la figure 2.8) démontre qu'il y a une très riche chimie sur l'oxyde de graphène, mais que celle-ci est aussi complexe :

- I. Réduction du graphène avec le tétrahydroborate de sodium, avec de l'eau en présence de base forte et avec l'hydrazine
- II. Fonctionnalisation covalente à l'aide de diazonium sur l'oxyde de graphène réduit
- III. Fonctionnalisation de l'oxyde de graphène avec l'azoture de sodium
- IV. Réduction de l'azoture sur le graphène fonctionnalisé
- V. Chimie « click » sur la fonction azoture du graphène fonctionnalisé

- VI. Greffage de chaînes alkyles avec réaction des groupements acides carboxyliques et les alkylamines après activation avec chlorure de thionyle
- VII. Estérification de l'oxyde de graphène avec DCC ou acylation entre les groupes acides carboxyliques et une alkylamine après activation par  $\text{SOCl}_2$
- VIII. Ouverture nucléophile des groupements époxy avec une terminaison amine
- IX. Traitement de l'oxyde de graphène par réaction des groupements acides carboxyliques et hydroxyles des isocyanates

L'acylation est la réaction de fonctionnalisation la plus employée pour greffer des molécules sur les bordures de l'oxyde de graphène (réaction VI). Cette approche est intéressante pour greffer des chaînes alkyles afin d'augmenter la solubilité [63], par exemple dans le THF,  $\text{CCl}_4$  et dichlorométhane, ou pour greffer le polyéthylène glycol (PEG) [61] ou le poly(L-lysine) [64] pour une meilleure biocompatibilité, par exemple pour le transport de médicaments qui peuvent être encapsulés dans le graphène par empilement  $\pi$  ou le séquençage d'ADN. Des enzymes peuvent aussi être immobilisées sur l'oxyde de graphène fonctionnalisé pour être employé dans la biodétection, comme la détection du niveau de glucose [65].

La chimie de l'oxyde de graphène est particulièrement intéressante pour la fabrication des nanocomposites polymère-graphène. En effet, la dispersion de cette forme de graphène en solution est plus facilement atteignable que les autres formes et le très grand nombre de couches de graphène permet une meilleure combinaison des propriétés du graphène avec celles du polymère. Il est cependant primordial d'avoir un bon contrôle l'interface entre le graphène et la matrice contenant le polymère pour la synthèse de polymères sur la surface du graphène [66]. Par exemple, il est possible de greffer des initiateurs de polymérisation pour faire croître des brosses de polymère par polymérisation radicalaire par transfert d'atome [67] par exemple pour la fabrication de nanocomposites de polystyrène ou de polyméthyle méthacrylate (PMMA) renforcé avec du graphène [68], pour une plus grande flexibilité et un module de Young beaucoup plus supérieure comparé aux propriétés mécaniques du polymère non modifié [69] [70].



### 2.4.3 Addition de radicaux libres sur le carbone $sp^2$ du graphène

Les radicaux aryles ont une très grande réactivité et peuvent attaquer les carbones  $sp^2$  du graphène pour former un lien covalent. Ceux-ci proviennent communément soit de sels de diazonium [71] [72] ou de peroxyde de benzoyle [73] en solution où il ne suffit que de tremper le graphène pour effectuer la réaction de greffage. Dans le cas des sels de diazonium, le radical aryle est formé en condition neutre ou basique et génère du diazote gazeux.

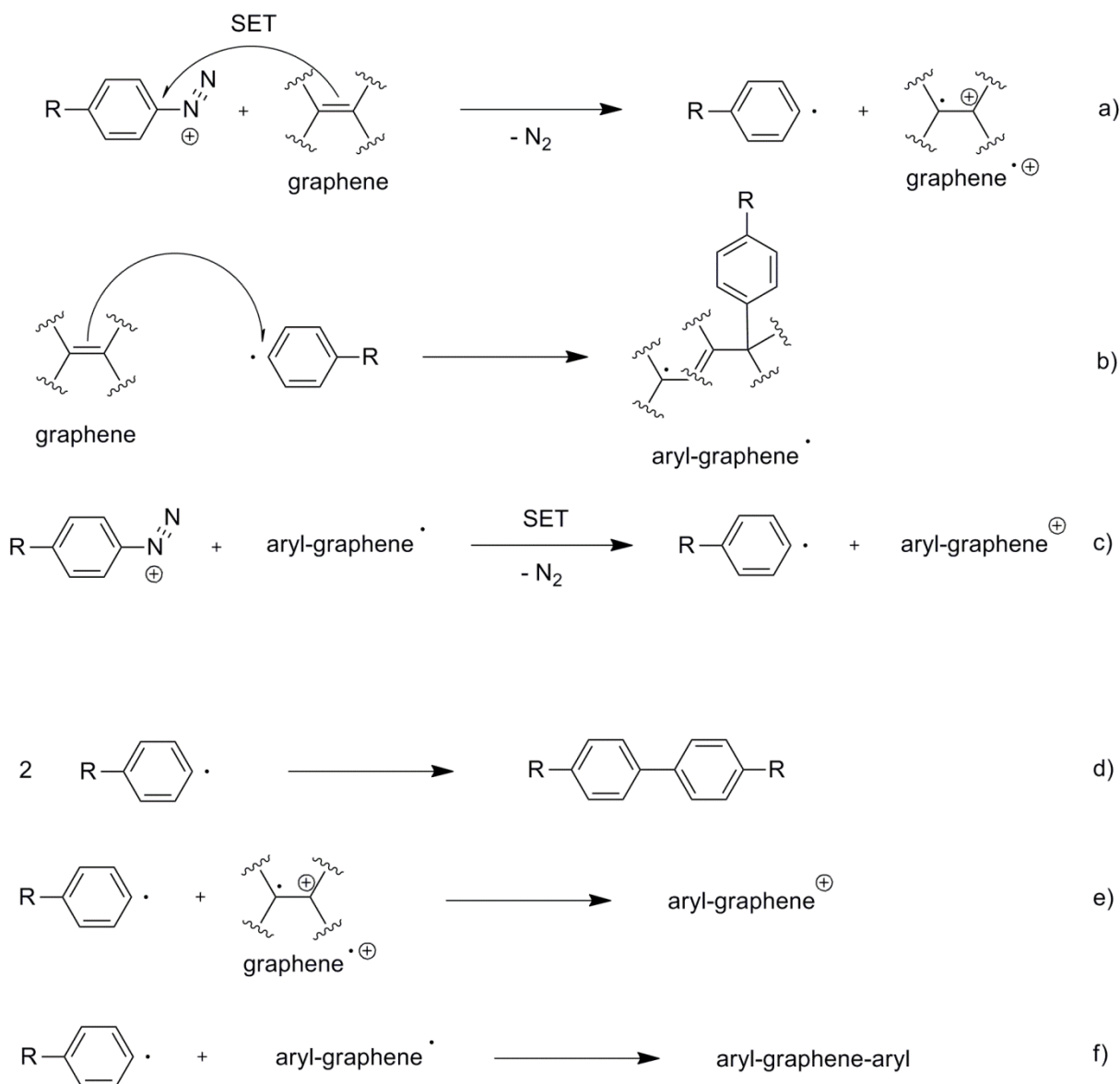


Figure 2.9 : Mécanisme de réaction de fonctionnalisation du graphène avec le sel de diazonium, tirée de l'étude de Schmidt et coll. [74].

Pour la formation du lien covalent entre le réseau de carbone  $sp^2$  et le sel de diazonium, il faut que le graphène fournisse un électron aux molécules pour que la réaction ait lieu. Le mécanisme de réaction a été décrit par Schmidt et coll. dans le cas des nanotubes de carbone, mais reste similaire pour le graphène [74] [75] et suit les étapes suivantes (illustré dans la figure 2.9) :

1. Étape d'initiation : le diazonium est réduit en radical aryle par un transfert d'électron (*single electron transfer*, SET) proposé par Dyke et coll. [75]
2. Étape de propagation : les radicaux aryles réagissent avec le graphène pour former un radical aryle-graphène et ce dernier peut former un autre radical aryle par transfert d'électron
3. Étape de terminaison : les radicaux restants peuvent se coupler ensemble.

L'étape limitante de la réaction est la réduction du sel de diazonium en radical aryle et celle-ci ne peut avoir lieu que si la densité d'états électroniques du graphène se chevauche avec celui des réactifs diazoniums en solution. Donc, selon la théorie de Marcus-Gerisher, il faut que le niveau de Fermi du graphène (-4,6 eV pour non-dopé [76]) soit le plus proche du niveau des orbitales basses vacantes (LUMO) des sels de diazonium pour que l'échange des électrons puisse être possible (voir figure 2.6).

Après le greffage, l'atome de carbone du réseau de graphène subit un déplacement en dehors du plan à  $\sim 0,7$  Å dû au changement d'hybridation [77]. La même étude utilise des calculs DFT pour déterminer qu'une fois un atome de carbone est lié à un premier greffon, l'atome de carbone situé en *para* sur le graphène se fera greffer, car le gain énergétique est plus grand pour cette position. Également, le radical aryle est très réactif et l'activation énergétique pour la réaction est assez basse, et le réarrangement de l'électron non-pairé peut s'étendre sur une longue distance allant jusqu'à 10 000 atomes de carbones [25]. Thermodynamiquement, à cause de l'encombrement stérique entre les cycles aromatiques greffés sur le graphène, le recouvrement maximum avec greffage au diazonium est de 11% ( $\sim 4 \times 10^{14}$  /cm<sup>2</sup>) sur les deux côtés du graphène [77].

Tour et coll. ont été parmi les premiers à utiliser cette réaction avec les sels de diazonium et ils observent que la conductivité électrique du graphène diminue de manière contrôlée en fonction du temps de réaction [78] [79]. Ils ont tout d'abord employé cette méthode sur de l'oxyde de graphène et ensuite sur des nanorubans de graphène, obtenus après découpage de nanotubes de carbone, et le temps de réaction s'étend sur plusieurs heures. Haddon et coll. ont été en mesure de réeffectuer cette réaction avec du graphène obtenu par épitaxie et observent une hausse de résistance électrique et une dépendance à la température [80]. Ce type de réaction peut être très utile pour créer une structure d'état ressemblant à une bande interdite, mesurée dans une étude à  $\sim 380$  meV [32], mais n'est cependant pas suffisante pour l'application des semiconducteurs qui nécessitent une bande interdite d'au moins 2 eV, atteignable seulement avec de très hauts taux de recouvrement.

Avec la popularité grandissante de la méthode de croissance par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) du graphène, de plus en plus d'études de fonctionnalisation se tournent vers ce type de graphène qui est beaucoup moins réactif. Zin et coll. ont effectué leur réaction sur 8 heures pour tenter de greffer du polyéthylène glycol sur la surface [81]. Pembroke et coll. réussissent à effectuer cette même réaction sur une heure dans un système à atmosphère contrôlée d'argon et obtiennent de bons taux de greffage de motifs nitrobenzène [82]. Ils observent dans leur étude que ces motifs greffés induisent un certain dopage de type p, étant donné que le nitrophényle est un groupement électro-attracteur, en plus de diminuer la mobilité électronique et conférer une conductivité supérieure au point de neutralité du graphène. Cette même observation est confirmée dans une étude de Bissett et coll. Ils ajoutent que le graphène polycristallin est plus réactif à la fonctionnalisation à cause du grand nombre de défauts de bordure [83]. Dans une autre étude de Gan et coll., ils ont réussi à greffer des nitrophényles sur la surface du graphène par une méthode électrochimique à 3 cellules et remarquent que la réaction est complétée après quelques secondes avec de très hauts taux de greffages [84].

L'addition de groupements aryles est également possible avec des peroxydes, par exemple le peroxyde de benzoyle. Ceux-ci sont utilisés comme des initiateurs de radicaux et le traitement photochimique libère deux molécules de dioxyde de carbone et forme deux radicaux aryles qui vont réagir en créant un lien covalent avec la surface du graphène. Liu et

coll. [73] ont effectué cette réaction et remarquent d'abord que le graphène fonctionnalisé est dopé p, principalement dû à la physisorption du peroxyde de benzoyle sur la surface. Ils proposent un mécanisme dans lequel le traitement par laser initie un transfert d'électron du graphène photo-excité vers le peroxyde de benzoyle, faisant en sorte que ce dernier devient un anion qui se décompose en radical aryle pouvant réagir avec le graphène.

#### **2.4.4 Autres fonctionnalisations covalentes**

La cycloaddition est un autre type de réaction organique très populaire pour fonctionnaliser le graphène. Celle-ci se distingue des autres réactions par le fait qu'il n'y a pas de formation de cation ni d'anion de façon à ce que des liens puissent à la fois se former ou se cliver. Cette méthode est utilisée également pour ouvrir une bande interdite ou améliorer la solubilité du matériau dans des solvants. Parmi les plus populaires, on peut mentionner la cycloaddition [2+1] avec des nitrènes, permettant de greffer des chaînes alkyles ou perfluoroalkyles pour grandement améliorer la solubilité du graphène dans le dichlorobenzène ou l'eau, la cycloaddition [2+2] avec des benzyne, pour améliorer la dispersion dans d'autres solvants sans aucune précipitation (même après plusieurs semaines), ou la cycloaddition [4+2], plus connue sous le nom de Diels-Alder, avec un diénophile, conférant au graphène des propriétés caractéristiques d'un non-métal [85].

Le graphène peut subir un traitement de plasma d'hydrogène froid pour que les atomes d'hydrogène s'attachent sur la surface pour devenir du graphane [86] [87]. Celui-ci est un isolant, car le graphane possède une mobilité électronique trois fois plus petite que le graphène [86] [88]. De plus, la conjugaison  $\pi$  des orbitales  $p_z$  est perdue dans le graphane, ce qui fait que celui-ci a une bande interdite dont la valeur théorique est 5,4 eV [89] [90] et mesurée expérimentalement à 3,5 eV [91], ce qui est particulièrement intéressant pour l'application dans les transistors à effet de champ [20] [92]. De plus, les propriétés magnétiques, métalliques et semi-conductrices peuvent facilement être modulées par le taux d'hydrogénation. L'obtention d'une bande interdite de 3,1 eV peut également être possible après l'exposition du graphène avec du difluorure de xénon ( $\text{XeF}_2$ ) pour obtenir du fluorographène [93] [94] [95].

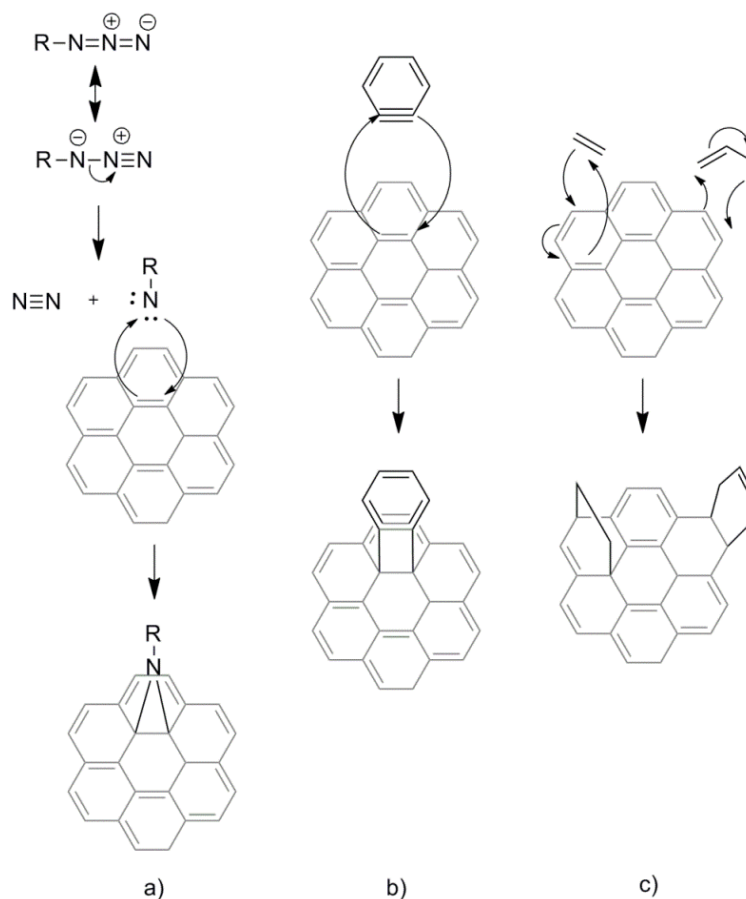


Figure 2.10 : Schéma de mécanisme de réaction des cycloadditions sur le graphène. a) cycloaddition [2+1] avec des nitrenes; b) Cycloaddition [2+2] avec des benzyne; c) Cycloaddition de Diels-Alder, avec un diénophile.

## 2.5 Conclusion partielle

Ainsi dans ce chapitre, nous avons effectué une brève revue de la littérature sur la fonctionnalisation du graphène, tout d'abord en introduisant les propriétés électroniques qui ont une importance dans la fonctionnalisation chimique du graphène, en accordant une importance sur les structures de bandes et de densité d'état. Plusieurs méthodes de caractérisation ont été proposées pour étudier le changement ces propriétés après la fonctionnalisation, où la spectroscopie Raman est l'outil de prédilection pour ce type d'analyse.

Ensuite, nous avons introduit la fonctionnalisation non-covalente où particulièrement le dopage chimique par l'adsorption de molécules sur la surface du graphène permet une modulation du niveau de Fermi du graphène. Par la suite, la fonctionnalisation covalente a été couverte en passant tout d'abord par la réactivité chimique du graphène, pour enchaîner avec la fonctionnalisation de l'oxyde de graphène et l'addition de radicaux libres sur le réseau, qui est d'ailleurs la principale méthode de fonctionnalisation étudiée durant cette maîtrise.

## Chapitre 3 : Croissance du graphène par dépôt chimique en phase vapeur

Depuis l'isolation du graphène et la fabrication du premier dispositif à base de graphène en 2004, une des principales méthodes utilisées pour isoler le graphène est l'exfoliation mécanique. Il s'agit actuellement de la méthode la plus populaire pour obtenir des matériaux bidimensionnels tels que le nitrure de bore (BN), le sulfure de molybdène ( $\text{MoS}_2$ ) ou le phosphore noir. Même si ce procédé permet l'obtention de graphène avec une très bonne cristallinité et bonne intégrité structurelle, elle ne permet de produire que de petites surfaces et le nombre de couches de graphène n'est pas encore contrôlé. Ceci représente un obstacle de taille pour la production de graphène à grande échelle pour l'application de ce dernier dans la microélectronique, l'optoélectronique, les supercondensateurs ou les matériaux composites [96]. La croissance par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est un bon candidat pour ce type de production, car la surface du graphène dépend exclusivement de la taille du support catalyseur et de l'appareillage utilisé pour la croissance [97].

Bien qu'on puisse croître du graphène d'une qualité avoisinant le graphène exfolié, il reste à ce jour plusieurs défis pour nous mener à la compréhension des mécanismes de la formation du graphène par CVD et le contrôle des différents paramètres de cinétique de croissance. En effet, au niveau moléculaire, le mécanisme de décomposition des gaz utilisés pendant le procédé et la formation du graphène à partir du gaz carboné reste encore un mystère et, malgré que la thermodynamique de synthèse soit connue, les facteurs influençant la cinétique de croissance ne sont pas encore connus [97]. Entre autres, la croissance exclusive de graphène monocouche n'est pas encore maîtrisée, car une certaine quantité non contrôlée de bicouches ou de multicouches apparaissent. Ainsi, il est important d'étudier la cinétique de croissance pour pouvoir éventuellement produire de façon industrielle le graphène.

Dans le cadre de cette maîtrise, la méthode de croissance du graphène par CVD a été utilisée pour produire les échantillons pour l'étude de la fonctionnalisation et pour de l'étude des propriétés chimiques et optiques des bicouches de graphène. Dans ce chapitre, nous allons effectuer une brève revue de la littérature sur la croissance du graphène. Expérimentalement,

nous allons définir nos paramètres de croissance CVD pour croître de manière contrôlée des bicouches de graphène et comparer avec les paramètres déjà connus pour croître du graphène monocouche. Nous allons également étudier en détail les paramètres permettant de faire varier la taille et le nombre de bicouches.

### **3.1 Cinétique et mécanisme réactionnel de la croissance CVD**

La croissance CVD par définition est la formation d'une couche mince sur substrat à partir d'un gaz réactif qui subit une réaction chimique [98]. La croissance peut être effectuée de manière homogène dans la phase gazeuse ou de manière hétérogène sur la surface ou proche du substrat qui forme alors un film. Étant donné que la réaction n'est pas effectuée de façon spontanée, il faut y fournir de l'énergie, soit thermique, lumineuse ou sous forme de décharge électrique. Les étapes du procédé sont comme suit :

1. Chauffage : le substrat catalyseur et les gaz sont chauffés jusqu'à la température de précroissance.
2. Recuit : la température et le débit des gaz sont maintenus pour réduire la surface du substrat catalyseur. Cette étape chimique permet de nettoyer le substrat, et modifie la morphologie du substrat par recristallisation, menant à des grains plus larges.
3. Croissance : le précurseur de la réaction est introduit et le graphène commence à croître sur la surface du substrat.
4. Refroidissement : la chambre de croissance est refroidie jusqu'à 200°C pour s'assurer de ne pas oxyder les échantillons.
5. Étape finale : l'azote est introduit pour revenir à la pression atmosphérique pour pouvoir ouvrir la chambre de croissance.

Dans ces étapes de croissance, certains paramètres de croissance sont encore incompris, faisant en sorte que les croissances jusqu'à maintenant sont polycristallines et ont



peu de contrôle sur la taille des domaines, le nombre de couches de graphène, la densité de grains en bordure, les défauts, etc.

Les premières croissances CVD ont été effectuées de façon indépendante en 2008 sur support de nickel par Reina et coll. [99] et par Kim et coll. [100]. Cependant, l'analyse des échantillons obtenus révèle qu'il n'y a que 2% de la surface qui était constituée de graphène monocouche alors que le reste était principalement constitué de graphène multicouche pouvant avoir plus de 10 couches. Ceci est surtout dû au fait que le carbone possède une bonne solubilité dans certains métaux de transition, ce qui a pour conséquence de ségréger en surface durant l'étape de refroidissement, menant à la formation de multicouches. Pour un contrôle thermodynamique du nombre de couches formées durant la croissance sur nickel, il faut contrôler le carbone dissous et la vitesse de refroidissement [101].

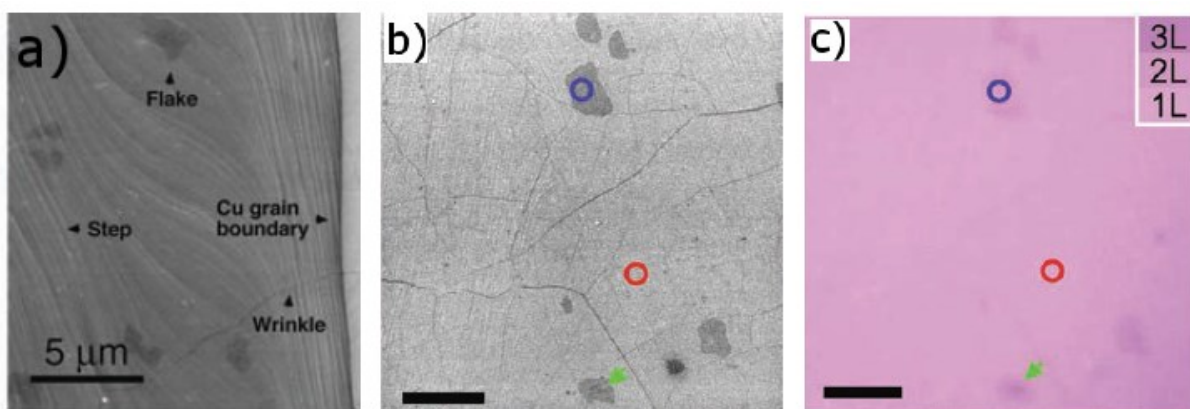


Figure 3.1 : Caractérisation de surface du graphène obtenu par croissance CVD par Li et coll. a) Image obtenue en microscopie électronique à balayage de graphène sur cuivre et de; b) graphène transféré sur  $\text{SiO}_2$ ; c) Image obtenue en microscopie optique de graphène sur  $\text{SiO}_2$ . Reproduit avec la permission de l'American Association for the Advancement of Science : Science (Li, Cai, An, Kim, Nah, Yang, Piner, Velamakanni, Jung, Tutuc, Banerjee, Colombo et Ruoff [24]), © 2009.

Le problème de solubilité du carbone dans le métal peut être évité lorsqu'on utilise du cuivre comme substrat catalyseur. En effet, le carbone est beaucoup moins soluble dans le cuivre et ce dernier catalyse la décomposition du méthane qui agit comme source de carbone pour la croissance. Ainsi, la migration de surface et la croissance de monocouche est facilitée avec du cuivre. La première croissance CVD du graphène sur feuillets de cuivre a été publiée

en 2009 par Li et coll. [24]. L'analyse par microscopie électronique à balayage et Raman des échantillons montre que 95% de la surface est du graphène monocouche alors que seulement 4% est du graphène bicouche.

Des études cinétiques *in situ* de la croissance CVD du graphène sur cuivre ont été conduites dans un microscope électronique à faible énergie (*Low Energy Electron Microscopy*, LEEM) par Wofford et coll. [102] et par Nie et coll. [103]. Dans les deux cas, les observations montrent que la germination des îlots de graphène est effectuée initialement sur des défauts à la surface de cuivre, tels des groupes de marche atomiques ou des hétérogénéités de surface. La propreté de surface peut être améliorée si l'étape de recuit à haute température est effectuée sur une plus longue période de temps. En effet, Wang et coll. [104] ont étendu l'étape de recuit sur trois heures et leurs analyses révèlent que la densité de germination a diminué, en plus de favoriser l'obtention de grains cristallins de grande dimension.

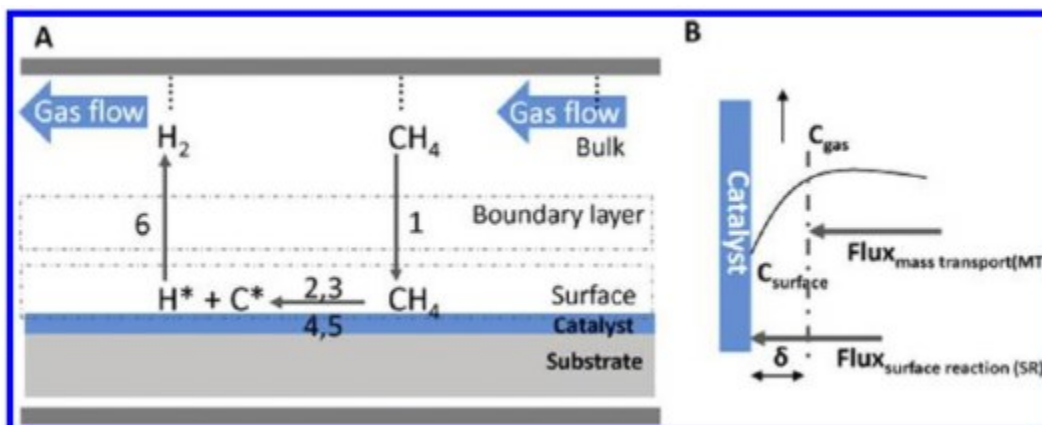


Figure 3.2 : Schéma des mécanismes de diffusion sur la surface du cuivre. a) Synthèse du graphène par CVD sur le Cu; b) flux à travers la couche frontière et flux des espèces activées sur la surface à des conditions stables de croissance [12]. Reproduit avec la permission de l'American Chemical Society : Nano Letters (Bhaviripudi, Jia, Dresselhaus et Kong [97]), © 2010.

Une autre étude cinétique, effectuée par Bhaviripudi et coll. [97], a déterminé que la pression joue un rôle très important dans la croissance du graphène sur cuivre. En effet, par microscopie électronique à balayage et par spectroscopie Raman, ils confirment que pour une croissance à pression atmosphérique (APCVD), la concentration de méthane joue un rôle très important, car si celle-ci est trop grande, la croissance est non uniforme et produit de larges

domaines de multicouches, alors qu'à petite concentration on obtient une monocouche uniforme, montrant ainsi qu'à une haute concentration de méthane la croissance n'est pas autolimitante, donc que la réaction n'est pas terminée une fois que toute la surface de cuivre est recouverte.

Dans le même article, ils ont essayé de comprendre les différentes cinétiques en utilisant des modèles pour la croissance CVD sur Cu. Le processus est illustré à la figure 3.2 et comporte les étapes de croissance : 1) diffusion des espèces carbonées à travers la couche frontière gazeuse du substrat; 2) adsorption sur la surface; 3) décomposition en carbone actif sur la surface; 4) diffusion du catalyseur sur la surface et formation du graphène; 5) désorption des espèces inactives de la surface (par exemple l'hydrogène); 6) diffusion de ces derniers à travers la couche frontière gazeuse jusqu'au flux gazeux. Cette étude explore d'ailleurs très en détail le transport des gaz sur la surface, les séparant en deux catégories : flux à travers la couche frontière ( $F_{MT}$ , *mass transport*) et flux des espèces activés sur la surface ( $F_{SR}$ , *surface reaction*). Ces deux derniers peuvent alors être exprimés sous forme d'équations :

$$F_{MT} = h_g(C_g - C_s), \quad (12)$$

$$F_{SR} = K_s C_s, \quad (13)$$

où  $K_s$  est la constante de réaction de surface,  $h_g$  est le coefficient de transport de masse,  $C_g$  est la concentration des gaz et  $C_s$  est la concentration des espèces actives sur la surface. À un état stable, nous pouvons supposer que  $F_{MT} = F_{SR} = F_{flux\ total}$  et qu'en éliminant  $C_s$ , nous avons  $F_{flux\ total} = [K_s h_g / (K_s + h_g)] C_g$ .

La croissance à pression atmosphérique est limitée par la diffusion à travers la frontière gazeuse ( $K_s \gg h_g$ ), donc il peut y avoir des effets géométriques du flux de gaz qui font en sorte qu'une légère variation de l'épaisseur de la frontière gazeuse a pour conséquence une variation des espèces actives qui diffusent à travers cette couche, créant ainsi des défauts d'uniformité de l'épaisseur de graphène. Dans le cas d'une croissance à basse pression (LPCVD), l'épaisseur de la frontière peut varier, mais la diffusion des espèces actives est plus lente, donc il y a moins de collisions et une plus grande diffusivité qui fait en sorte que  $h_g$  est significativement plus grande et la croissance n'est plus limitée par la diffusion à travers la

couche limite, mais plutôt les réactions de surface ( $h_g \gg K_s$ ). Ainsi, la croissance CVD du graphène est mieux contrôlée à basse pression.

Les espèces gazeuses nécessaires pour la croissance CVD et le débit et pression partielle de chacun sont encore sujet à débat. Le rôle de l'hydrogène, malgré son utilité pendant l'étape de recuit du cuivre, est au cœur de ce débat et certains groupes pensent que celui-ci joue un rôle dans la gravure (décomposition) du graphène, laissant une couche incomplète avec d'importants défauts de structure [100] [104] [105]. L'hydrocarbure gazeux (par exemple le méthane, l'éthylène ou l'acétylène) est essentiel dans la formation du graphène, étant donné qu'il est la source de carbone nécessaire dans la croissance [106]. Le méthane est l'hydrocarbure le plus utilisé dans la croissance CVD sur Cu, car l'énergie de déshydrogénation de  $210 \text{ kJ mol}^{-1}$  est plus petite que les autres [107]. Il a été noté qu'une pression partielle d'hydrocarbure plus grande que celle de l'hydrogène est requise pour une couche uniforme, car le contraire aurait pour conséquence une croissance avec une morphologie irrégulière en flocons [108]. La température joue un rôle très important, car il permet le recuit du substrat et amorce la décomposition de l'hydrocarbure pour la formation de graphène. Le recuit du Cu et Ni est conventionnellement effectué entre 900 et 1050 °C, mais cette température apporte aussi une évaporation de métal. Pour une croissance conventionnelle, la température de croissance du graphène est typiquement de 1000 °C [24] [106], alors qu'une croissance aidée par plasma peut être possible à des températures aussi basses que 750 °C [109] [110], mais à des temps plus longs [111].

Munoz et Gomez-Aleixandre résument le mécanisme de réaction de la croissance sur cuivre [98], c'est-à-dire les étapes décomposition des gaz, la diffusion des espèces sur le catalyseur et la formation de graphène (étape 3 et 4 de la cinétique de Bhaviripudi et coll., présenté la figure 3.2). L'étape de nucléation du graphène arrive lorsqu'il y a formation d'un dimère de carbone suivi d'une déshydrogénation, processus énergétiquement favorable (réaction D sur la figure 3.3). Ce dimère est par contre très instable sur des surfaces à petite énergie d'adsorption ou même des défauts de surface et est désorbé ou est décomposé à des petites températures. C'est d'ailleurs à cette étape de dimérisation qu'il y a formation des liens C-C avec hybridation  $sp^2$ .

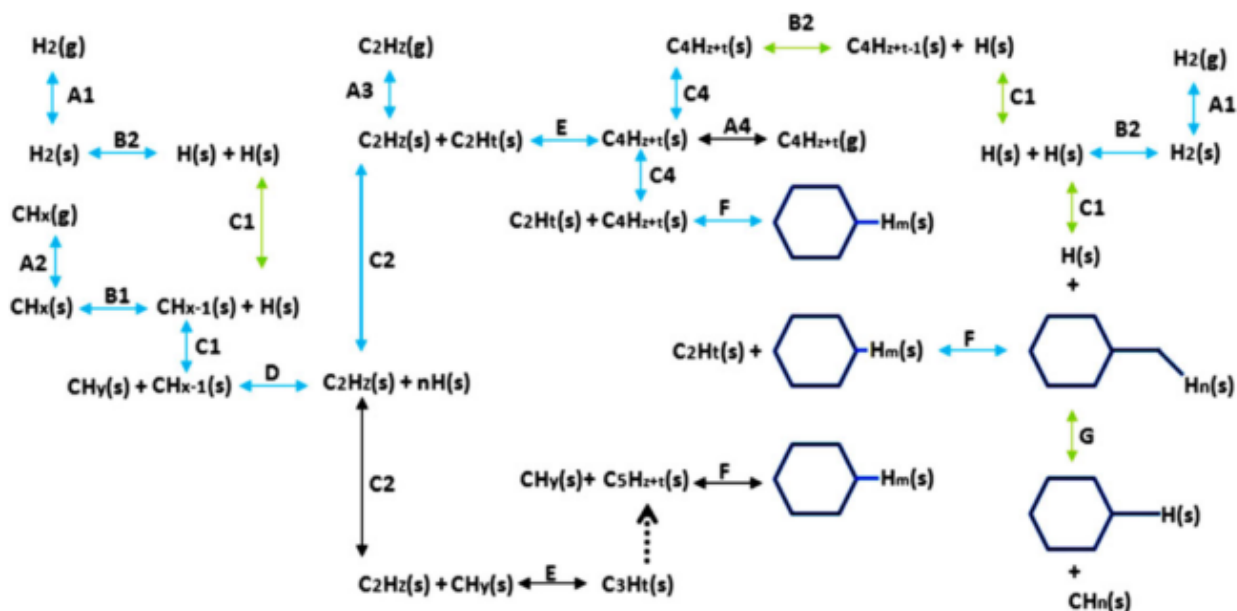


Figure 3.3 : Mécanisme réactionnel de la croissance CVD du graphène. Réaction A : adsorption - désorption. Réaction B : déshydrogénation - hydrogénation. Réaction C : diffusion ou migration de surface. D : dimérisation - décomposition. E : polymérisation - décomposition. F : aromatisation – décomposition. G : décomposition des cycles aromatiques [13]. Reproduit avec la permission de Wiley : Chemical Vapor Deposition (Munoz et Aleixandre [98]), © 2013.

À partir de cette étape, plusieurs méthodes de calculs DFT peuvent prédire le cours de la réaction qui peut avoir plusieurs possibilités. Parmi les réactions qui ont une probabilité d'avoir lieu, il y a : 1) la formation de dimère; 2) migration du dimère; 3) dissociation du dimère en simples atomes; 4) migration du carbone sur la surface; 5) migration du carbone plus profondément dans le substrat (dans les substrats autres que le Cu). Parmi ceux-ci, les calculs montrent que les étapes 1 et 2 ont une plus grande probabilité d'avoir lieu, car la formation de dimère est un processus exothermique et la barrière énergétique de migration du dimère sur la surface de cuivre est petite ( $E_a = 0.27$  eV) [112]. De plus, il existe une certaine interaction entre les orbitales  $\sigma_p$  des dimères et les états électroniques du cuivre qui stabilise celui-ci et favorise la formation des cycles aromatiques mobiles sur le cuivre. C'est à ce moment crucial que les paramètres thermodynamiques de croissance doivent être optimaux pour que la formation de graphène puisse avoir lieu.

La première croissance en rouleau du graphène a été effectuée en 2010 par Bae et coll. [113] et ouvre une occasion favorable pour la production industrielle du graphène. Ces derniers ont réussi à obtenir du graphène majoritairement monocouche sur support de cuivre avec une longueur de 75 centimètres, et ce à basse pression. Cependant, cette méthode requiert un long temps de croissance et une température élevée, et donc un coût énergétique important. Kobayashi et coll. ont également réussi ce type de production de graphène et ont réussi à obtenir du graphène de haute qualité avec une longueur 100 m [114]. Ils ont proposé une méthode de chauffage local par effet Joule, ce qui est plus intéressant énergétiquement, mais leur échantillon contient plusieurs microfissures.

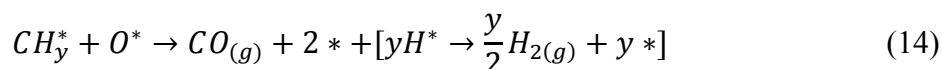
### **3.1.1 Étude de l'effet de l'hydrogène et cinétique de croissance rapide**

Il a été déterminé dans une précédente étude de notre groupe de recherche, conduite par Choubak et coll., que la pureté des gaz précurseurs joue un rôle très important dans la croissance CVD du graphène [115]. En effet, en effectuant la croissance avec du dihydrogène ultrahaute pureté (99,999%,  $O_2 < 1$  ppm), ils ont déterminé par microscopie électronique à balayage et par spectroscopie Raman qu'il y a eu de la gravure pendant le processus de croissance, plus précisément sur des zones où il y aurait des plis, faisant en sorte que les échantillons obtenus présentent une monocouche non continue. En ajoutant un purificateur d'hydrogène (DEOXO<sup>TM</sup>,  $O_2 < 1$  ppb), le graphène obtenu est continu et ne présente aucune trace de gravures. Cela prouve donc que l'hydrogène ne joue aucun rôle dans la gravure observée du graphène pendant la croissance, contrairement à ce que certains pensent dans la littérature [100] [104] [105], et souligne l'importance de la pureté des gaz précurseurs de la croissance. Il est donc important d'effectuer la croissance avec des gaz purifiés avec aucune impureté oxydante.

Dans un article soumis par notre groupe de recherche, un modèle cinétique est proposé pour les réactions de croissance provenant des précurseurs carbonés et l'hydrogène, en tenant compte également des impuretés oxydantes. Tout d'abord, le méthane ( $CH_4$ ), le gaz précurseur peut s'adsorber ou de désorber de la surface de cuivre en tant qu'espèce intermédiaire graphitique (EIG,  $CH_y^*$ ). La nature précise de l'espèce intermédiaire graphitique (EIG) et le

mécanisme de décomposition de celui-ci vers la formation du graphène demeurent encore inconnus, mais il est possible de faire un lien avec l'EIG dans la littérature, car certains ont proposé des mécanismes de formation du graphène passant par le dimère [98] [112] (voir figure 3.3 pour des exemples de mécanisme de réaction).

L'adsorption ou désorption du méthane sur le cuivre, qui conduit ensuite à l'espèce intermédiaire graphitique est un processus rapide, car la pression en méthane gazeux est plutôt élevée. Lorsqu'il y a présence d'impuretés oxydantes, leur adsorption sur le cuivre et leur décomposition en oxygène atomique ( $O^*$ ) est irréversible [116]. La présence de celui-ci provoque alors la décomposition du méthane adsorbé sur la surface en monoxyde de carbone ( $CO_{(g)}$ ), ce qui est en partie responsable de la gravure du graphène durant la croissance, tel que présenté dans l'équation (14).



Ces deux réactions entrent alors en compétition : l'EIG qui peut soit devenir du graphène ou soit s'oxyder/consumer par les impuretés oxydantes. Étant donné que la durée de vie de l'hydrogène atomique sur le cuivre est très courte [117] [118], la réaction de décomposition est irréversible. Pour éviter un tel cas, la présence de l'hydrogène moléculaire ( $H_2$ ) est souhaitée, car ce dernier agit en tant qu'agent réducteur et va réagir avec l'oxygène atomique adsorbé ( $O^*$ ) pour produire de l'eau, tel qu'illustré à l'équation (15), sachant d'ailleurs que l'absorption et désorption de l'hydrogène moléculaire est très difficile sur les surfaces de cuivre, d'après des études de cinétique des gaz sur le cuivre [117] [118] (il y a donc très peu de chances que ces molécules participent aux réactions de gravure du graphène).



L'hydrogène peut également réagir avec l'oxygène atomique, réaction qui entre en compétition avec la réaction d'oxydation, et l'eau produite va être directement désorbée dans la phase gazeuse.

Ainsi, cette étude de notre groupe de recherche propose un modèle cinétique complet de croissance qui tient en compte le recouvrement de carbone sur la surface de cuivre et le fait

qu'il ne puisse y avoir d'absorption, diffusion ou réaction sur les îlots de graphène monocouche (modèle cinétique et équations de taux de croissance expliquée en détail en annexe). Les modèles qui sont présentés démontrent que lorsque la monocouche est complète, la croissance est terminée, car les espèces précurseurs n'ont plus accès au cuivre qui agit comme catalyseur nécessaire à la décomposition du méthane. Celui-ci démontre également que l'hydrogène joue un rôle crucial durant la croissance et que sa présence est importante pour inhiber la gravure. Aussi, étant donné que le facteur principal influençant la croissance est la pression partielle des gaz, il est possible d'ajuster celle-ci pour croître du graphène de façon optimale en des temps très courts, par exemple une dizaine de minutes, contrairement à des croissances avec le même appareillage sans filtre dont la durée peut aller au-delà de 45 minutes. Quelques croissances effectuées dans notre groupe de recherche n'ont duré qu'une minute, limitées par des contraintes de l'appareillage affectant les paramètres secondaires de cinétique tels que les facteurs de progression de croissance.

## **3.2 Méthodes expérimentales**

### **3.2.1 Paramètres de croissance CVD du graphène**

Le graphène est obtenu par croissance par dépôt chimique en phase vapeur à basse pression. Le protocole a été développé dans le groupe Martel par Maxime Biron et Saman Choubak [115] et s'est initialement inspirée de la technique de croissance CVD de Li et coll. [24]. Notre protocole permet l'obtention de graphène monocouche à haute qualité cristalline. Utilisé comme support et catalyseur de croissance, le cuivre est inséré à l'intérieur d'un tube de quartz dans lequel un vide atteint  $1 \times 10^{-6}$  Torr grâce à une pompe turbomoléculaire. Le système de distribution des gaz est connecté au tube de quartz et est doté de valve de dosage pour avoir un contrôle précis de l'insertion des gaz.

Avant la croissance du graphène, il est important de procéder au nettoyage des feuilles de cuivre pour éviter que les impuretés sur la surface inhibent la croissance. Celles-ci ont une épaisseur de 25  $\mu\text{m}$  et une pureté de 99,8% (Alfa Aesar #13382). Les feuillets sont découpés



pour avoir une dimension de  $3\text{ cm} \times 3\text{ cm}$  et sont ensuite placées dans une solution 1 M d'acide acétique à  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ensuite dans de l'acétone et après dans de l'isopropanol, chacun pendant 10 minutes. Les feuilles de cuivre sont insérées dans le tube de quartz et placé sous vide jusqu'à un haut vide atteignant les  $10^{-8}$  Torr. Un faible débit de 50 mTorr d'hydrogène (Praxair, UHP, grade 5,  $\text{O}_2 < 1\text{ ppm}$ ), purifié avec montage DEOXO<sup>TM</sup> ( $\text{O}_2 < 1\text{ ppb}$ ), est introduit dans le tube par la valve de fuite à l'entrée des gaz et contrôlée à la sortie des gaz par une valve de fuite au niveau de la pompe turbomoléculaire. Le débit est ajusté pour conserver une pression constante de 50 mTorr. Le chauffage est effectué à ce moment dans tout le système et la température atteint  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  après 90 minutes. Après cette rampe, le cuivre subit à  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  un recuit pendant 30 minutes avec le débit d'hydrogène pour augmenter la taille des grains de cuivre et éliminer les contaminants de cuivre [10].

### **3.2.1.1 Croissance de graphène monocouche**

La croissance du graphène débute dès le moment qu'on introduit le méthane (Praxair, UHP, grade 5,  $\text{O}_2 < 1\text{ ppm}$ ), purifié avec un filtre (Praxair, UHP, grade 5,  $\text{O}_2 < 1\text{ ppm}$ ) dans le tube de quartz par le système de distribution des gaz. La pression totale avec le débit de méthane et d'hydrogène atteint les 500 mTorr après quelques minutes. Dans le cas d'une croissance de graphène monocouche, la croissance est terminée après moins 10 minutes, car nous savons que c'est à ce moment-là que la monocouche est complète. Une fois la croissance terminée, le débit de méthane dans le tube est coupé et la pression totale est redescendue à 50 mTorr à l'aide de la pompe turbomoléculaire pour avoir seulement un débit d'hydrogène pour terminer la croissance. À ce moment-là, le chauffage est fermé et le système descend tranquillement jusqu'à la température pièce. Lorsque le système atteint les 200 à  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , l'hydrogène est complètement pompé et le tube de quartz est de nouveau sous vide poussé. Une fois à température pièce, la mise à atmosphère et l'ouverture du système de croissance sont effectuées avec de l'azote gazeux et les échantillons peuvent être récupérés.

### **3.2.1.2 Croissance de bicouches de graphène**

La procédure de croissance pour obtenir des bicouches est presque identique à la croissance de monocouche, mais requiert des étapes supplémentaires. En effet, lorsque la croissance de la monocouche est terminée, le débit de méthane est augmenté pour atteindre une pression totale de 3 Torr et la température du four est ensuite baissée rapidement jusqu'à 950 °C ou de manière contrôlée avec une rampe de refroidissement 5 °C par minute. C'est ce refroidissement rapide qui nous permet de contrôler la morphologie de la bicouche.

### **3.2.2 Microscopie électronique à balayage**

Les images en microscopie électronique à balayage (MEB) ont été prises à l'aide d'un microscope JEOL JSM7600F équipé d'une source d'électron par effet de champ. La tension d'accélération est 1 kV et le courant du faisceau d'électrons est de 10  $\mu$ A. Les images enregistrées avec un grossissement de 3000X à l'aide d'un détecteur d'électrons secondaires et la distance de travail entre l'échantillon et la colonne d'électrons est de 5 mm. Le graphène peut être analysé directement sur le cuivre ou une fois transféré sur SiO<sub>2</sub>, mais pour ce dernier les paramètres doivent être optimisés pour réduire les effets de charge.

### **3.2.3 Caractérisation par spectroscopie Raman**

Un système commercial Renishaw RM-3000 du Laboratoire de Caractérisation des Matériaux (LCM) est utilisé pour les acquisitions de spectre Raman. Le système est couplé à un laser à ions Ar<sup>+</sup> avec une longueur d'onde d'excitation de 514 nm à une puissance de 25 mW. Un objectif 50× est utilisé avec une ouverture numérique de 0,55 en parallèle à un réseau de diffraction avec une densité de 1800 lignes par millimètres. La puissance mesurée à l'objectif pendant l'acquisition des données est de 0,16 mW et le temps d'exposition est de 30 secondes pour une accumulation. Les données sont acquises sur le logiciel de traitement Wire.

Les images Raman ont été réalisées grâce à un imageur hyperspectral RIMA<sup>TM</sup> développé dans le groupe Martel en collaboration avec la société Photon etc. Ltée. Le laser

utilisé a une longueur d'onde d'excitation de 532 nm. Un objectif 50× est utilisé, la densité de puissance du laser est de  $80 \mu\text{W } \mu\text{m}^{-2}$  avec un temps d'acquisition de 120 s par pixel. Les images sont constituées de 512×512 pixels avec un compartimentage de 2, ce qui donne une image de 260×260  $\mu\text{m}$ . Pour ce qui est des acquisitions à l'objectif 100×, l'image obtenue a une dimension de 130×130  $\mu\text{m}$ . Les images obtenues sont un ensemble de données tridimensionnel et il est alors possible à chaque pixel sur l'image d'accéder au spectre pour une plage choisie. Les données sont obtenues directement sur le logiciel de traitement PhySpecs.

### **3.3 Comparaison de la croissance de graphène monocouche et de bicouches**

La croissance de graphène pour l'étude de la fonctionnalisation de graphène monocouche est effectuée avec de l'hydrogène purifié avec un filtre catalytique DEOXO™ et un purificateur de méthane. Après la croissance, la valve de méthane est immédiatement refermée et toute trace de l'hydrocarbure gazeux dans la chambre est retirée à l'aide de la pompe turbo, de façon à ce qu'il y ait le moins possible de méthane durant l'étape de refroidissement de la chambre de croissance. Le réacteur passe ensuite de 1000 °C à température pièce le plus rapidement possible. Comme observées sur la figure 3.4 en microscopie électronique à balayage (MEB), pour deux croissances avec les mêmes paramètres, nous observons quelques plis sur une surface claire et des points blancs qui correspondent à des dépôts d'impuretés de croissance. Dans une étude menée précédemment dans notre groupe de recherche par microscopie à électrons Auger, nous avons découvert qu'il s'agit d'impuretés de SiO<sub>2</sub> provenant du tube de quartz du montage CVD qui peuvent s'évaporer à la température de croissance et qui peuvent se déposer sur la surface du graphène. Le contraste uniforme avec le même ton de gris sur toute l'image montre que le graphène obtenu est majoritairement monocouche et que très peu de bicouches sont formées (moins que 10% de recouvrement en compilant toutes les images analysés au MEB). Dans le cas où il y aurait eu des bicouches, ceux-ci seront apparues comme étant des zones plus sombres sur

l'image du MEB (voir figure 3.6). De plus, toute la surface du cuivre est recouverte de graphène monocouche et ne présente aucune trace de gravure/décomposition, car s'il y en aurait eu, nous aurons vu de larges surfaces avec un contraste très clair, correspondant à celui du cuivre.

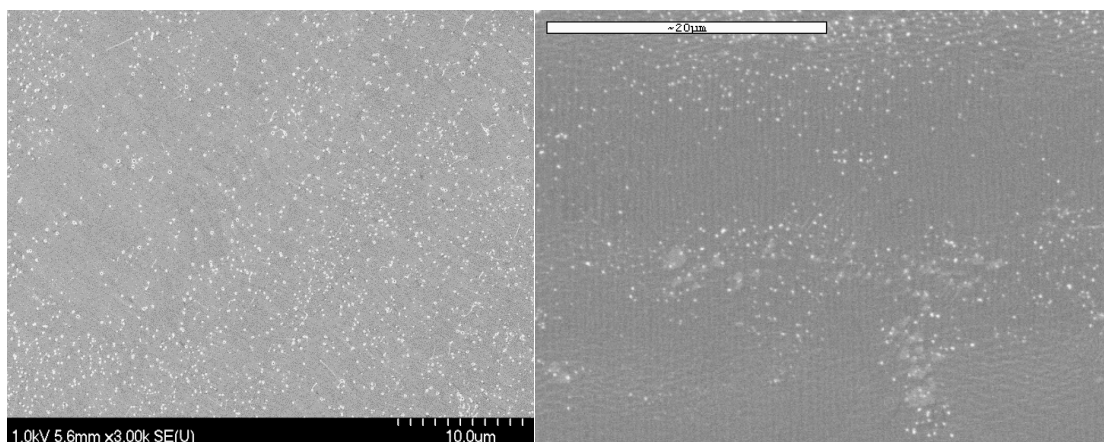


Figure 3.4 : Images obtenues par MEB du graphène monocouche cru sur cuivre par croissance CVD avec un grossissement de 3000×.

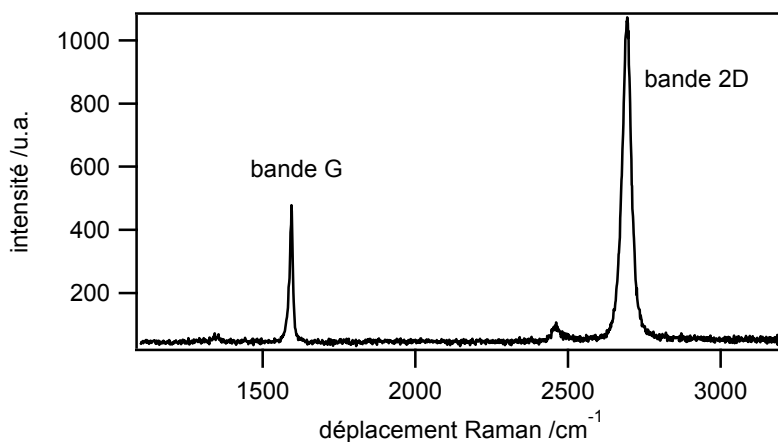


Figure 3.5 : Spectre Raman du graphène monocouche transféré sur substrat de SiO<sub>2</sub>.

De plus, la spectroscopie Raman confirme que le graphène analysé en microscopie électronique est bien monocouche et ne contient aucune bicouche. Tel que présenté sur la figure 3.5, une fois transféré sur SiO<sub>2</sub>, le spectre du graphène ne révèle qu'une bande G et une bande 2D, dont celle-ci a une largeur de mi-hauteur d'environ 30 cm<sup>-1</sup>, ce qui est

caractéristique du graphène monocouche [33]. Sur ces échantillons, une bande D de très petite intensité est observée sur quelques spectres, montrant ainsi que le graphène recouvre bien toute la surface (absence de gravure/décomposition) et qu'il y a très peu de défauts structuraux.

D'un autre côté, en faisant varier le temps de refroidissement et en augmentant la pression partielle de méthane pendant ce temps, comparativement à celle durant l'étape de croissance à 1000 °C, nous nous rendons compte qu'un nombre précis de bicouches commencent à apparaître. En effet, en regardant sur les images de microscopie aux figures 3.6 a et b, pour un refroidissement de 3 minutes avec présence de méthane, on peut observer qu'il y a eu augmentation du nombre de bicouches. Ceux-ci correspondent aux taches plus foncées qui ont une aire pouvant aller jusqu'à  $15 \mu\text{m}^2$  sur la monocouche complète en gris. Cette différence de contraste est due à la différence d'interaction des électrons du MEB, car étant donné qu'il y a moins d'interaction électronique sur les bicouches, il y a moins d'électrons réfléchis et captés au détecteur, faisant en sorte que la bicouche parait plus sombre. Ainsi, à partir de cette image MEB des bicouches, nous pouvons affirmer que seule la présence de méthane pendant le refroidissement suffit pour faire apparaître des bicouches, alors que l'absence de celle-ci durant cette étape permet une croissance exclusive de monocouche (voir figure 3.4). Dans les deux types de croissance, on peut également observer les mêmes points blancs correspondant aux impuretés de  $\text{SiO}_2$  déposés pendant la croissance sur le graphène.

Cependant, lorsque le temps de refroidissement est plus long, soit 10 minutes tel que présenté sur les figures 3.6 c et d, ces îlots de bicouches deviennent beaucoup plus larges, allant de  $15$  à  $50 \mu\text{m}^2$  en aire et même parfois beaucoup plus gros. Cela démontre que la durée de la rampe de température de refroidissement joue un rôle important pour la largeur des bicouches. Il est également intéressant de constater que certaines de ces bicouches semblent croître avec une forme hexagonale. On peut également observer des îlots de tricouches au-dessus des bicouches (encadrés en rouge sur les figures 3.6 c et d), suggérant que cette procédure de croissance peut amener à la croissance contrôlée de multicouches. Ces observations concordent avec une précédente étude effectuée par Lee, Lee et Zhong [119] dont la croissance de bicouches a lieu après un temps de refroidissement plus long.

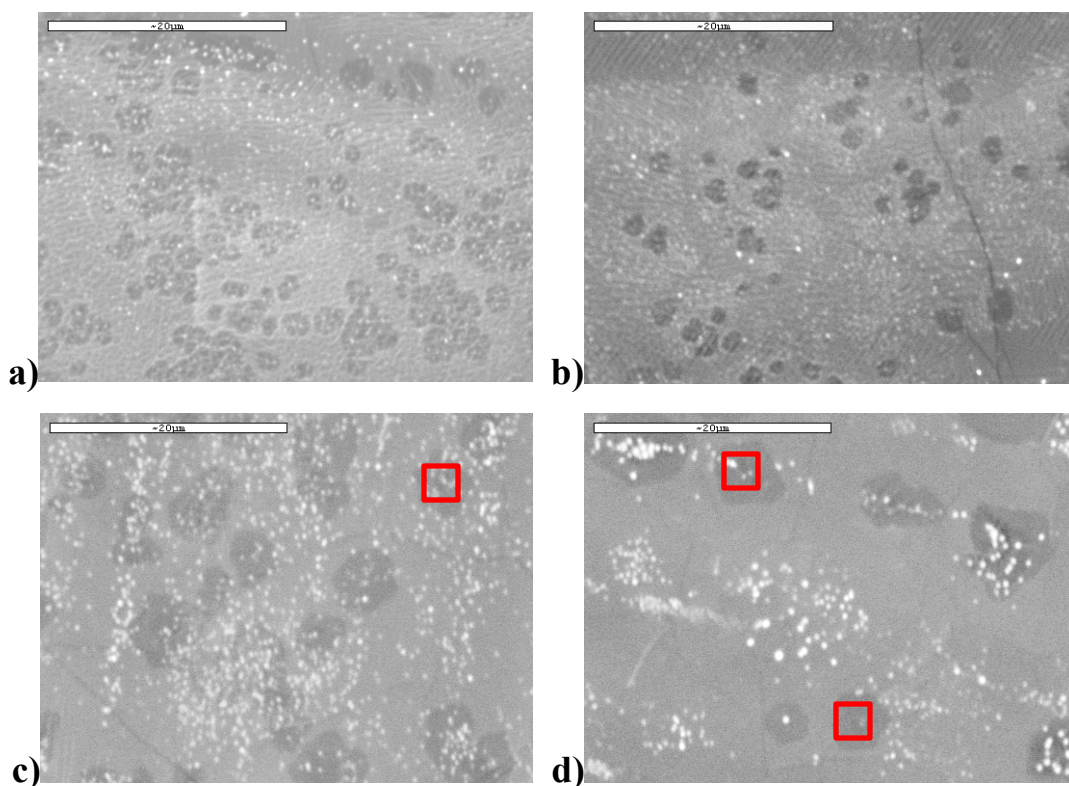


Figure 3.6 : Images obtenues par MEB à grossissement 3000× des îlots de bicouches obtenus par croissance CVD avec un a) b) refroidissement sur 3 minutes; c) d) refroidissement sur 10 minutes.

En effectuant le spectre Raman de ces échantillons de graphène avec bicouches transférés sur des substrats de  $\text{SiO}_2$  (figure 3.7), nous observons que la largeur de mi-hauteur de la bande 2D est de plus que  $45 \text{ cm}^{-1}$  pour ces îlots apparaissant plus foncés, ce qui est caractéristique des bicouches (voir section 2.2.1), alors que les zones plus pâles ont une bande 2D dont la largeur de mi-hauteur est plutôt de  $30 \text{ cm}^{-1}$ , caractéristique des monocouches. De plus, nous observons un décalage hypsochromique de la bande 2D pour le spectre d'une bicouche. Ceci est dû à des pics des bicouches apparaissant à plus haute énergie dont la convolution montre une bande 2D à la fois plus large et décalé à un plus grand nombre d'onde [33].

Nous pouvons également observer que sur ces spectres de bicouche (figure 3.7) il y a un déplacement de la bande G à plus petite énergie pour la bicouche, soit à environ  $1585 \text{ cm}^{-1}$ , alors que normalement la bande G d'une monocouche apparaît plutôt à  $1600 \text{ cm}^{-1}$ . Nous

attribuons ce décalage à un dopage non uniforme sur l'échantillon et ne peut être causé par une bicouche, car la littérature fait mention d'un déplacement hypsochromique pour des bicouches de graphène [33]. Nous observons également une bande D de très faible intensité autour de  $1300\text{ cm}^{-1}$  et attribuons cela à la faible présence de défauts de structures. Les résidus de défauts peuvent être dus à la présence d'impuretés telles que ceux du  $\text{SiO}_2$ .

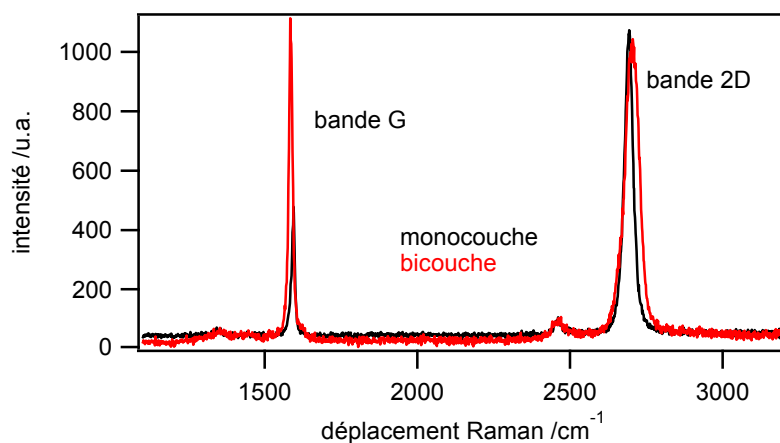


Figure 3.7 : Spectres Raman du graphène monocouche et d'un îlot de bicouche de graphène transféré sur substrat de  $\text{SiO}_2$ .

De plus, il est intéressant de souligner le fait que la bande G est beaucoup plus haute en intensité sur les bicouches que sur la monocouche. Ce phénomène est expliqué par le fait qu'il y a deux fois plus de carbone  $\text{sp}^2$ , faisant en sorte que l'intensité de la bande G est doublée [33]. Cette différence d'intensité de la bande G entre la monocouche et la bicouche est intéressante à observer en imagerie hyperspectrale Raman, qui devient alors un puissant outil pour différencier et analyser la morphologie des échantillons. Tel que présenté à la figure 3.8, où chacun des pixels de l'image correspond à l'intensité de la bande G, la monocouche (spectre bleu) paraît plus foncée étant donné que la bande G est plus petite, alors que les bicouches (spectre rouge) paraissent plus foncées à cause de la bande G qui est plus grande en intensité que la monocouche. Cependant, cette méthode ne permet pas l'identification des tricouches ou des multicouches à plus de deux couches, car la taille de ceux-ci est trop petite pour que la résolution de l'imageur Raman puisse bien les distinguer. Néanmoins, nous pouvons approximer à 25-30% la présence des bicouches et multicouches sur la figure 3.8.

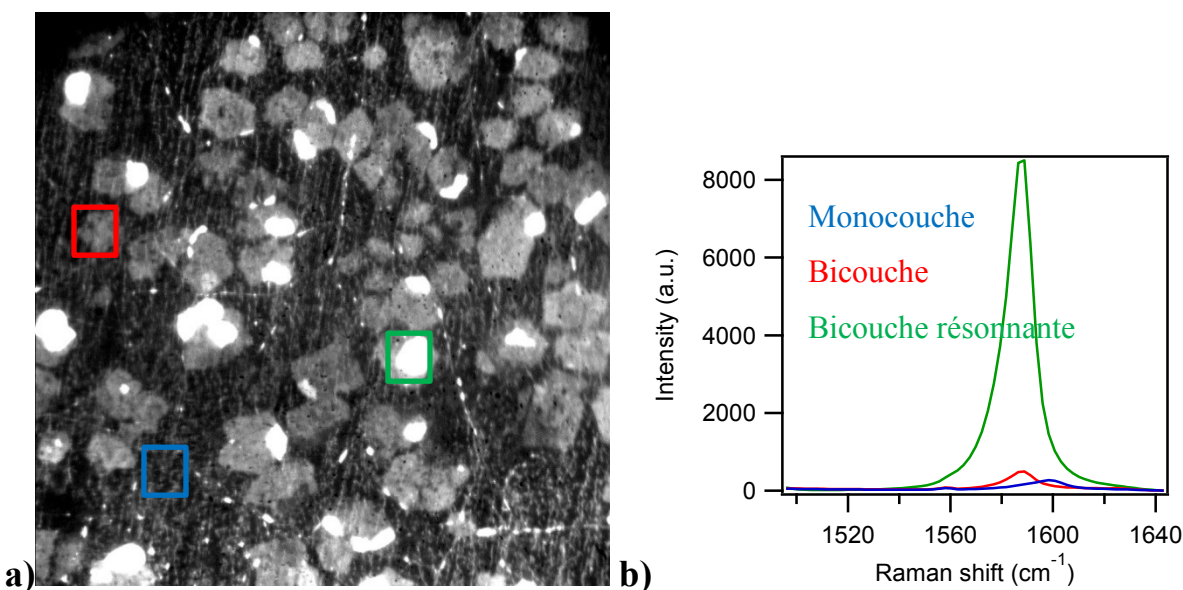


Figure 3.8 : a) Image hyperspectrale Raman de bicouches obtenues par croissance CVD, obtenue par le système RIMA<sup>TM</sup> avec objectif 100× affichant l'intensité de la bande G. L'image a une dimension de 130 μm × 130 μm. b) Spectre Raman centré à la bande G d'un échantillon contenant une monocouche avec des bicouches et bicouches commensurées, obtenues sur le système RIMA<sup>TM</sup>.

De plus, il est intéressant de remarquer qu'à certains emplacements de bicouches (spectre vert), la bande G a une intensité beaucoup plus grande, soit presque 20 fois l'intensité de la monocouche. Cette analyse peut être clairement observée en imagerie Raman où nous remarquons que sur les zones gris pâle qui correspondent aux bicouches, il y a certaines zones qui apparaissent beaucoup plus intenses (zones blanches). Ces zones qui ont une très grande intensité et qui apparaissent plus blanches sur l'image Raman sont évaluées à environ 5% de recouvrement de surface. Également sur cette image Raman (figure 3.8), lorsque nous comparons la bande G de la monocouche avec celle des bicouches, nous observons ce même décalage vers plus petite énergie. Notons d'ailleurs la présence d'une bande à environ 1560 cm<sup>-1</sup> qui est due à des artéfacts de l'instrument.



### 3.3.1 Modèle de croissance des bicouches de graphène

Tel que présenté dans les études effectuées précédemment [115], la présence d'impuretés oxydantes dans les gaz utilisés durant la croissance peut graver le graphène durant la croissance de la monocouche. Par contre, un flux d'hydrogène durant celle-ci permet d'inhiber cette gravure indésirable. C'est donc pour cela qu'il est important d'ajouter des purificateurs de gaz au montage pour pouvoir se débarrasser de ces impuretés et garder un débit constant, mais faible d'hydrogène tout le long de la croissance CVD. D'ailleurs, la présence de ce gaz durant l'étape de recuit est très importante, car elle permet l'obtention de gros grains cristallins de cuivre. Ceci est observé dans d'autres images (non présentées) de microscopie par la présence de joints de grains et l'absence de gravure. La croissance est considérée complète lorsque la monocouche recouvre toute la surface de graphène, car tel qu'observé sur la figure 3.4, il n'y a aucun site libre de cuivre, qui aurait paru plus clair sur l'image de microscope électronique, signifiant qu'il n'y a aucun site libre pour que le méthane puisse s'adsorber et devenir l'espèce intermédiaire graphitique pour former le graphène. Les deux croissances de monocouches présentées respectent ainsi notre modèle cinétique de croissance.

Par contre, le modèle n'explique pas encore jusqu'ici pourquoi il y a formation de bicouches, car si la croissance de la monocouche est complète, le cuivre est complètement recouvert et ne peut plus effectuer la catalyse de la décomposition du méthane pour la formation de graphène. Certains groupes pensent plutôt que la formation de bicouche est possible par-dessus la monocouche à cause de la non-uniformité du cuivre où le méthane peut se décomposer sur les marches atomiques ou les joints de grain [120] [121]. Cette explication est sujette à débat, car d'autres groupes proposent plutôt la formation des bicouches en dessous de la monocouche, dit « inverted wedding cake ». Ces derniers posent l'hypothèse que les bicouches sont formées grâce au gaz carboné qui peut diffuser sur le cuivre, au-dessous de la monocouche incomplète, et ainsi former des îlots de bicouches de graphène [122] [123]. Cela expliquerait alors pourquoi il peut y avoir des bicouches de petite taille qui apparaissent toujours en très petite quantité dans une croissance de graphène monocouche. Par contre, ce modèle ne s'applique que partiellement à notre mécanisme de croissance proposé dans la section précédente, car elle n'explique pas pourquoi la présence de méthane durant le

refroidissement et une hausse de temps de refroidissement a pour conséquence l'augmentation de la taille des bicouches.

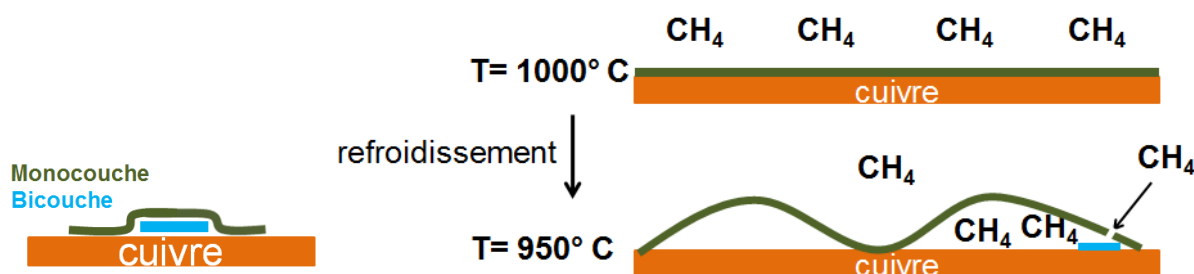


Figure 3.9 : Schéma illustrant la croissance des bicouches en dessous de la monocouche de graphène durant l'étape de refroidissement.

Pour expliquer la formation des bicouches durant l'étape de refroidissement, nous proposons le mécanisme suivant : le coefficient d'expansion thermique négatif du graphène ( $\alpha_{\text{graphène}} = -8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [56] fait en sorte que celui-ci prend de l'expansion, alors que le cuivre ( $\alpha_{\text{cuivre}} = 24 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) va se contracter pendant l'étape de refroidissement. Cela crée alors des bulles vides entre la couche de graphène et le cuivre. Ceux-ci peuvent potentiellement se briser et laisser le méthane pénétrer à l'intérieur et former un îlot de bicouche de graphène sur le cuivre exposé (tel qu'illustré en schéma dans la figure 3.9). Ainsi, cela explique pourquoi il y a plus de bicouches pour un plus grand débit de méthane sur une plus longue période de refroidissement.

### 3.3.2 Effet du temps de refroidissement sur la croissance de bicouches

Avec plusieurs croissances pour chacun des types de refroidissement, soit rapide ou lent, il est possible d'effectuer une étude statistique pour tenter d'approfondir l'explication du modèle. Les images de microscopie électronique des croissances de bicouche révèlent tout d'abord que le recouvrement est plus élevé pour un temps de refroidissement plus lent, ce qui est normal, car le temps de croissance est plus long et il y a eu une plus grande quantité de méthane pour former le graphène.

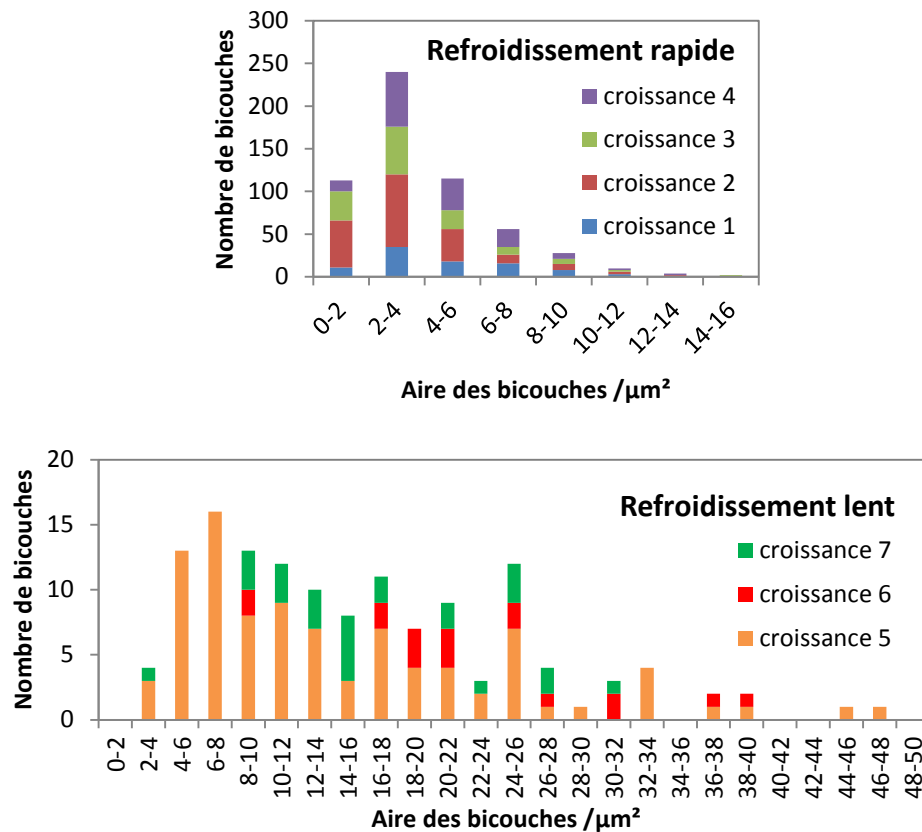


Figure 3.10 : Recouvrement des bicouches de différentes tailles obtenues après une étape de refroidissement rapide et lent durant la croissance CVD (pour une surface analysée de  $1300 \mu\text{m}^2$ ), analysés en microscopie électronique à balayage.

L'analyse détaillée au MEB de la distribution des tailles des îlots de bicouches révèle des informations importantes à propos du modèle de la croissance proposé précédemment. Tel qu'on peut l'observer dans les figures 3.10, pour le refroidissement rapide de trois minutes, la fréquence des îlots ayant une aire de  $2 \text{ à } 4 \mu\text{m}^2$  est plus grande. D'ailleurs, on observe qu'il y a une distribution normale des tailles des bicouches autour de ceux dont l'aire est entre  $2 \text{ et } 4 \mu\text{m}^2$ , en plus d'une absence d'îlots avec une aire plus grande que  $14 \mu\text{m}^2$ . Dans le cas d'un refroidissement plus lent, il y a une distribution de taille plus aléatoire, en plus d'observer des îlots de bicouches avec de très grandes tailles, comparée aux bicouches obtenues avec un refroidissement rapide. En comparant les deux temps de refroidissement, nous remarquons que pour un temps court de refroidissement il y a un plus grand nombre de bicouches et un

recouvrement plus petit, alors que pour un temps plus long il y a moins de bicouches mais un plus grand recouvrement de ceux-ci.

Le taux de recouvrement des bicouches est dépendant à la quantité de chaleur et de la dose de méthane qui peut être décomposé par la pression partielle de gaz et le temps. Dans le cas du refroidissement lent, on peut facilement remarquer que le temps est plus grand, donc que le système permet une croissance plus longue. Cela signifie donc que la taille des bicouches augmente en fonction du temps étant donné que le système reçoit plus de méthane pour la formation de graphène, à cause d'un débit constant et d'une quantité plus grande de chaleur pour un temps qui varie. Ce modèle de croissance des bicouches en dessous de la monocouche s'applique bien également pour le refroidissement rapide, car dans ce dernier cas, pour un temps plus petit, nous observons un taux de recouvrement de bicouches plus petit dû à une plus petite quantité de chaleur et de méthane.

La hausse du nombre de bicouche est quant à elle due à une baisse brusque de température qui fait qu'il y a plus de nucléation de bicouches. Il s'agit ici d'un cas classique de croissance où le refroidissement rapide (trempe) fait que la barrière d'activation pour la nucléation du matériau est abaissée plus rapidement. De plus, étant donné que l'expansion du graphène dépend de la température, un refroidissement plus rapide a pour conséquence une expansion plus rapide du matériau créant ainsi une hausse du flux de méthane. C'est donc pour cela que pour un temps plus court de refroidissement, nous observons plus de bicouches, alors que pour un temps plus long, il y a moins de bicouches.

### **3.3.3 Résonnance Raman des bicouches de graphène**

Comme expliquée dans le chapitre 2, la spectroscopie Raman peut être un outil utile pour différencier la monocouche des bicouches de graphène. En effet, la largeur de mi-hauteur de la bande 2D varie selon le nombre de couches dû à l'empilement des structures électroniques. Si nous sommes en présence de monocouche, la largeur à mi-hauteur du maximum du pic est d'environ  $30 \text{ cm}^{-1}$ , alors qu'une bicouche en aura une d'environ  $45 \text{ cm}^{-1}$ . C'est bien ce que l'on observe sur les spectres Raman de bicouche, lorsqu'une petite zone est sondée par le spectromètre.

La très grande hausse d'intensité sur certains emplacements de bicouches est due à une résonance qui est causée par des bicouches ou des multicouches non commensurées de graphène où les couches ne sont pas empilées de manière AA ou AB et que celles-ci ont une certaine rotation précise d'angle  $\theta$ , (en anglais : twisted bilayer graphene) [124] [125]. En temps normal, les transitions optiques pour une monocouche ne peuvent être effectuées que dans un même cône de Dirac représentant la structure électronique du graphène, tel que présenté à la figure 3.11b. C'est ce qu'on appelle une transition intervallée et celle-ci doit satisfaire le momentum et la conservation d'énergie de l'excitation, dans le cas du Raman l'énergie du photon incident. Cela signifie que la probabilité de créer un phonon dépend de la longueur d'onde du laser et varie de manière linéaire.

Dans le cas de bicouches non commensurées, les cônes de Dirac de la couche du dessus et celle du dessous peuvent se superposer et les transitions intervallées peuvent être possibles. Cependant, celles-ci sont interdites pour une énergie inférieure du point  $\Delta = \hbar v_F(\Delta k)$  où  $\Delta k$  est la séparation des points d'intersection des cônes, soit le point de neutralité. Nous nous rendons compte ainsi que pour une énergie de transition proche de  $\Delta$ , il y a une infinité de transitions intervallées possibles entre la bande de valence et la bande de conduction à cause de la superposition des structures de bandes des bicouches. La densité d'état jointe (*JDOS*) peut alors être évaluée de la manière suivante en fonction de l'énergie  $E$  [147] :

$$JDOS = \left( \sqrt{1 - (\Delta/E)^2} + 1/\sqrt{1 - (\Delta/E)^2} \right) (E/\pi \hbar^2 v_F^2). \quad (16)$$

Nous nous rendons compte qu'au point où  $E \sim \Delta$ , il se produit une divergence qui crée une singularité de van Hove. Ainsi, la probabilité de transition à cette énergie est beaucoup plus grande, ce qui fait que le nombre de phonons créé est beaucoup plus grand, ce qui hausse de manière significative l'intensité de la bande G.

Le rapport de l'intensité de la bande G du graphène non commensuré sur l'intensité de la bande G du graphène monocouche peut être calculé de la manière suivante :

$$\frac{I(G)}{I(G_{monocouche})} = \left| \frac{M}{(E_L - \Delta - i\gamma)(E_L - \Delta - \hbar\omega_G - i\gamma)} \right|^2, \quad (17)$$

où  $M$  est une constante qui inclut le produit des éléments de matrice pour les interactions électron-photon et électron-phonon,  $\gamma$  est la largeur de la résonance et  $E_L$  est l'énergie du laser incident [126].

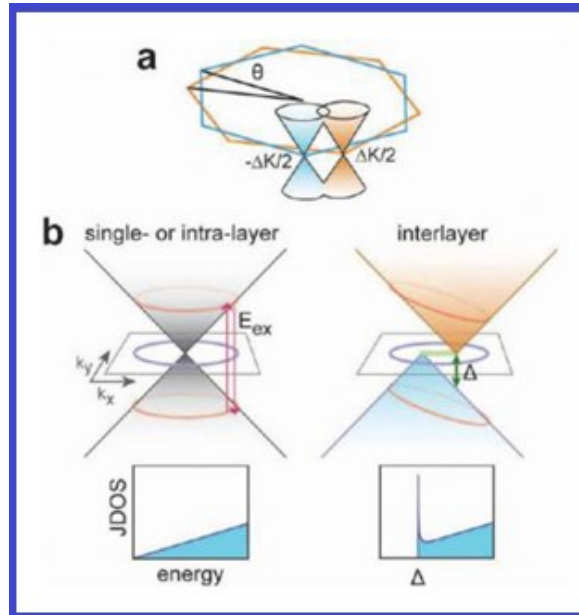


Figure 3.11 : a) Structure de bande de bicouches non commensurées à un angle  $\theta$  avec une séparation de  $\Delta k$ . b) Schéma illustrant le processus d'excitation d'un électron et création de phonons pour des monocouches (à gauche) et le processus de résonance pour des bicouches non commensurées à une énergie de transition égale à  $\Delta$  (à droite) et leur diagramme de densité d'état jointe (JDOS) en fonction de l'énergie. Reproduit avec la permission de l'American Chemical Society : Nano Letters (Hanever, Zhuang, Brown, Hennig et Park [124]), © 2012.

Il est possible d'ailleurs de calculer l'angle critique en sachant que l'énergie du laser nécessaire pour la résonance doit être l'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction à la singularité de van Hove. De cette manière, l'angle critique  $\theta_c$  peut être calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$\theta_c [^\circ] = \frac{270ac}{\pi v_f \lambda_{laser}} \approx \frac{6338 \text{ nm}}{\lambda_{laser}}, \quad (18)$$

où  $a$  est le paramètre de maille,  $v_f$  est la vitesse de Fermi,  $c$  est la vitesse de la lumière et  $\lambda_{laser}$  est la longueur d'onde du laser [127]. Ainsi, on détermine que pour un laser de 532 nm,

l'angle critique est de  $12,5^\circ \pm 1,0^\circ$ . Cela signifie donc que les zones en blanc identifiées précédemment sur l'image Raman de la figure 3.8 sont des bicouches non commensurées ayant subi une rotation correspond à cet angle.

Pour explorer plus loin cette explication, il serait intéressant de transférer deux échantillons de monocouche de graphène un par-dessus l'autre et observer s'il y a ce même phénomène de résonnance faisant augmenter l'intensité de la bande G de manière significative. L'échantillon est d'abord caractérisé par spectroscopie Raman et les spectres obtenus sont similaires à celui de la figure 3.7 avec des bicouches, mais les bandes ont un signal moins important. De plus, nous observons une bande D d'allure caractéristique des défauts de structure du graphène [33] [34].

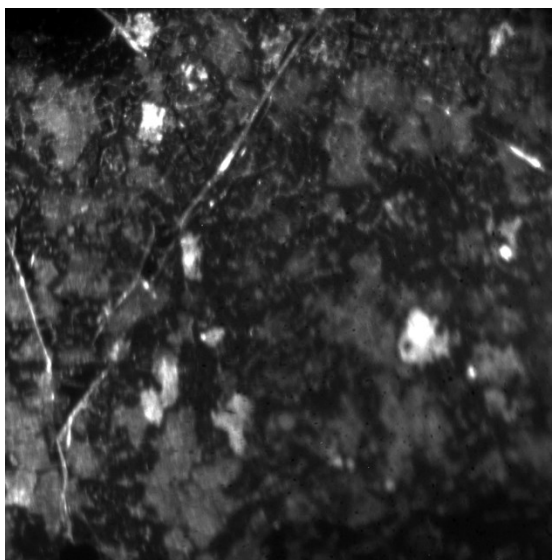


Figure 3.12 : Monocouches transférées successivement l'une après l'autre sur un substrat de  $\text{SiO}_2$ , obtenue par le système RIMA<sup>TM</sup> avec objectif 100 $\times$ . L'image a une dimension de  $130\text{ }\mu\text{m} \times 130\text{ }\mu\text{m}$ .

L'image Raman de la figure 3.12 présente cette deuxième couche dont le signal de la bande G est caractéristique des bicouches natives, soit une intensité deux fois plus grande comparée à la monocouche avec des emplacements où la couche du dessus est orientée à un angle critique par rapport à celle du dessous, résultant une bande G encore beaucoup plus grande. La forme de ces îlots de bicouches est différente des bicouches présentées à la figure 3.8, et est le résultat de cassures lorsque les deux monocouches sont assemblés l'un par-dessus

l'autre. De cette façon, nous démontrons que la deuxième monocouche déposée sur la première peut être considérée comme étant une bicouche « artificielle ». De plus, sur cette image Raman, nous pouvons voir beaucoup de traces d'impuretés et de résidus de transfert sur les échantillons, apparaissant sur l'image comme des lignes très claires, qui sont la conséquence des transferts successifs.

### 3.4 Conclusion partielle

Dans ce chapitre, nous avons étudié en détail la croissance CVD des bicouches. Nos mesures démontrent que ceux-ci apparaissent principalement durant la période de refroidissement, lorsqu'un débit de méthane plus élevé est présent pendant cette étape, contrairement à la croissance exclusive de monocouche, où le gaz carboné est complètement absent.

Le coefficient d'expansion thermique négatif du graphène et positif du cuivre est responsable du mécanisme d'apparition des bicouches dont la formation est effectuée entre le cuivre et la monocouche de graphène. À cause de cette différence de coefficient, le graphène prend de l'expansion durant l'étape de refroidissement, alors que le cuivre se contracte, faisant en sorte qu'il y a formation de bulles vides entre le graphène et le cuivre, qui vont être des sites de nucléation sur le cuivre pour la formation de bicouches.

Ce modèle de croissance des bicouches vient ainsi compléter la compréhension du mécanisme de croissance précédemment proposé dans notre groupe de recherche où on y expliquait en détail la croissance exclusive de monocouche. Cette compréhension de la croissance du graphène fait en sorte qu'il serait plus facile de croître de larges surfaces de graphène pour l'application industrielle, en plus de pouvoir produire du graphène avec de moins en moins de bicouches pour une meilleure qualité structurale, ou au contraire produire des bicouches avec une largeur contrôlée.

De plus, l'imagerie Raman est un puissant outil pour caractériser les bicouches de graphène, car cet instrument peut facilement différencier les monocouches des bicouches,



étant donné que les spectres Raman de ces derniers sont très différents. Ainsi, avec une compilation de pixels représentant un spectre individuel, il est possible d'obtenir une image contenant beaucoup d'information, qui complète parfaitement les informations obtenues avec les images de microscope électronique. De plus, à l'aide de l'imagerie Raman, nous avons pu observer des emplacements de bicouches où l'intensité de la bande G est très grande, phénomène dû à l'empilement des structures électroniques des bicouches qui fait en sorte qu'il peut y avoir une résonance Raman qui dépend grandement de l'angle de rotation entre les deux couches.

## Chapitre 4 : Étude de la fonctionnalisation du graphène

La fonctionnalisation du graphène peut être très utile pour étudier et moduler les propriétés chimiques et physiques du matériau. En effet, la perte d'aromaticité du réseau d'atomes de carbone hybridé  $sp^2$  du graphène fait en sorte que celui-ci perd certaines propriétés électroniques. Cependant, il est possible de conférer par ce type de réaction des fonctionnalités uniques en combinant les propriétés extraordinaires du graphène avec ceux des molécules greffées sur la surface, par exemple pour la fabrication des nanocomposites à base de polymères/graphène, la biodétection, etc.

Jusqu'à maintenant, la fonctionnalisation a surtout été appliquée sur de l'oxyde de graphène ou sur du graphène en solution, mais très peu sur le graphène déposé sur des surfaces, tel que le graphène obtenu par croissance CVD. Également, la réactivité chimique a surtout été étudiée en utilisant la méthode d'attaque avec l'hydrogène atomique où l'on observe une modification importante des propriétés électroniques. Il serait alors pertinent d'effectuer ces études sur le graphène greffé de molécules organiques. Ce chapitre vise à faire une étude de fonctionnalisation afin de comprendre la réactivité du graphène obtenu par croissance CVD. Ainsi, nous voulons développer un protocole facile, efficace, rapide et versatile pour le greffage de diverses molécules sur la surface du graphène.

En s'inspirant des protocoles expérimentaux des réactions chimiques employées dans les études précédentes de fonctionnalisation, nous allons tenter de développer une méthode pour greffer des molécules organiques sur le graphène obtenu dans notre groupe de recherche, dont la croissance CVD a été couverte dans le précédent chapitre. Cette réaction de greffage sera effectuée sur le graphène monocouche et ensuite sur des bicouches pour pouvoir comparer la réactivité chimique des deux. Pour tenter de répondre à la problématique de ce mémoire de maîtrise, nous allons développer une méthode expérimentale pour bien comprendre le mécanisme de réaction et le modèle de fonctionnalisation. De cette manière, il sera possible de contrôler le taux de greffage de manière efficace.

Nous avons constaté que les propriétés électroniques jouent un rôle très important sur le rendement de la fonctionnalisation, car la réaction n'a lieu que lorsque le potentiel chimique

du graphène permet l'échange d'électrons avec les réactifs. Nous allons donc démontrer que la modulation de ce potentiel change le taux de greffage et qu'il est possible d'effectuer cette modulation de plusieurs façons qui seront démontrées dans ce chapitre, par exemple en utilisant un support différent affectant peu le potentiel du graphène ou en utilisant la méthode d'électrogreffage.

## 4.1 Méthode expérimentale

### 4.1.1 Transfert du graphène sur substrat

Le graphène après la croissance doit être transféré sur un substrat, ce qui permet de mieux étudier ses propriétés physiques et chimiques. La méthode de transfert a été développée dans le groupe par Maxime Biron et est inspirée de la méthode de Suk et coll. [128] Il s'agit d'une méthode de transfert par voie humide, c'est-à-dire qu'on exploite la propriété du graphène de flotter sur l'eau pour pouvoir le transférer, tel que présenté à la figure 4.1. La méthode permet un transfert sur une multitude de substrats sur lequel on peut transférer le graphène tels que le SiO<sub>2</sub>, le silicium intrinsèque, le quartz, le saphir, le BaF<sub>2</sub>, le CaF<sub>2</sub>, etc.

Après la croissance du graphène, nous nous retrouvons avec une couche complète de graphène des deux côtés de la feuille de cuivre. Le graphène du dessus sera recouvert d'une mince couche de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) pour aider le graphène à demeurer solide et éviter un cassage lors des étapes de transfert. Celle-ci est préparée en solution à partir de PMMA haute masse moléculaire (120 000 g/mol, Sigma-Aldrich) et diluée dans du chlorobenzène (grade *Certified*, Fisher Scientific) pour une concentration totale de 4% m/v et déposée sur le graphène par dépôt à la tournette à 4000 RPM pendant 40 secondes. Cette couche de PMMA est laissée séchée pendant une à deux heures. L'autre face du graphène non recouverte est éliminée par gravure ionique réactive (RIE) en exposant celle-ci avec un plasma d'oxygène créé à partir d'un débit d'oxygène de 10 sccm pour une pression totale de 125 mTorr et une puissance de 100 W.

Après la gravure, la couche de cuivre peut être dissoute pour se retrouver seulement avec la face de graphène recouverte de PMMA. Pour ce faire, le cuivre est déposé sur une solution 0,1 M de persulfate d'ammonium (98+%, grade *Reagent*, ACROS Organics™) jusqu'à dissolution (étape (a), figure 4.1). La réaction est terminée lorsque le graphène-PMMA paraît transparent, ce qui peut nécessiter plusieurs heures. Ensuite, celui-ci est nettoyé de toute trace de persulfate d'ammonium par transfert d'un bassin d'eau désionisée à l'autre. À ce moment, le film de graphène-PMMA est repêché sur le substrat simplement en inclinant ce dernier en dessous du graphène-PMMA dans l'eau et en soulevant le substrat (étape (b), figure 4.1). Le graphène est séché sous vide pendant 90 minutes sous vide primaire. Ensuite, la couche de PMMA est dissoute dans un bain d'acétone à température ambiante pendant une heure (étape (d), figure 4.1). Finalement, le graphène sur substrat est rincé dans un bain d'isopropanol pendant 15 minutes et séché avec un jet d'azote.

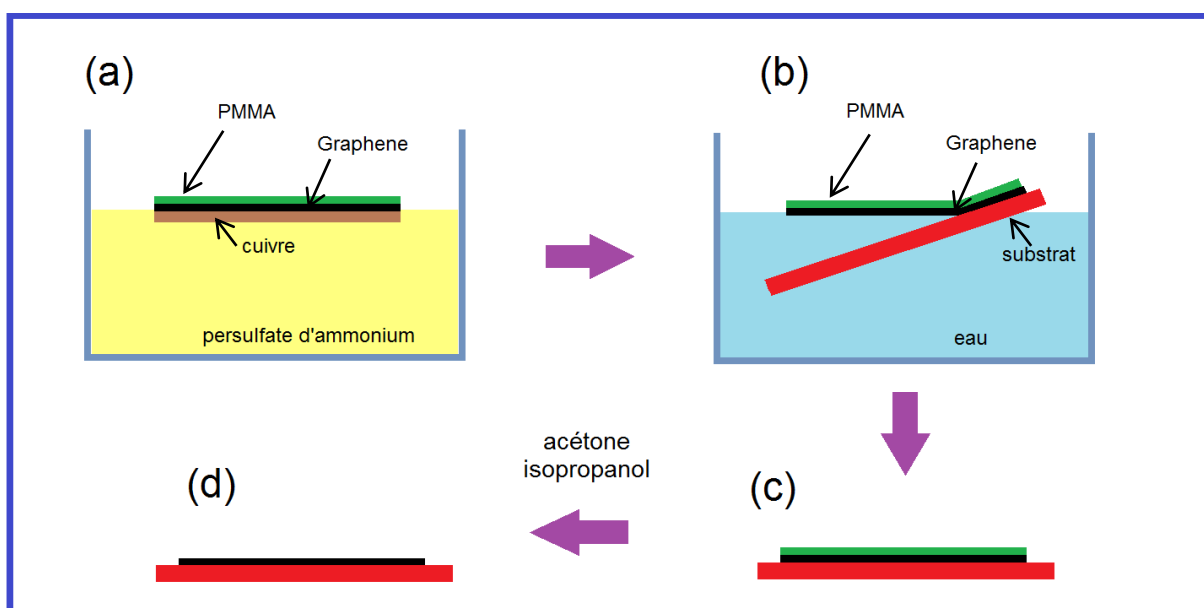


Figure 4.1 : Schéma du transfert humide sur un substrat.

#### 4.1.2 Fonctionnalisation directe du graphène sur SiO<sub>2</sub> et sur cuivre

Les greffons utilisés pour la fonctionnalisation covalente effectuée directement sur le graphène sont des molécules contenant un groupement diazonium. Commercialement, quelques sels de diazonium sont disponibles tels que le 4-nitrobenzènediazonium

tétrafluoroborate (4-NBDT, Sigma-Aldrich no 294438), le 4-bromobenzènediazonium tétrafluoroborate (4-BBDT, Sigma-Aldrich no 280895), etc. Ces derniers sont ajoutés dans de l'acétonitrile pour une concentration allant de  $1 \times 10^{-5}$  M à  $1 \times 10^{-3}$  M, dépendamment de l'expérience effectuée. La solution est dégazée à l'azote pendant 10 minutes pour éviter la présence d'oxygène qui peut inhiber la réaction. Le graphène (sur substrat ou cru sur cuivre après croissance) est alors trempé dans le mélange réactionnel pour un temps donné à température pièce (plus de 30 minutes pour le greffage du graphène sur substrat, quelques minutes pour le greffage sur cuivre). Après cette fonctionnalisation, les échantillons sont lavés dans de l'acétonitrile pendant 5 minutes et de l'isopropanol pendant 5 minutes.

Il est également possible de générer *in situ* des molécules contenant un groupement diazonium à partir d'anilines. Il existe une très grande variété d'anilines disponibles commercialement tels que l'iodoaniline (Sigma-Aldrich no 129364), le trifluorométhylaniline (Sigma-Aldrich no 224936), le nitroaniline (Sigma-Aldrich no 185310), etc. De la même façon qu'avec les sels de diazonium, l'aniline est ajoutée dans l'acétonitrile et la solution dégazée à l'azote gazeux. Ensuite, du tert-butylnitrite (Sigma-Aldrich no 235385) est ajouté en excès pour la formation du diazonium (ratio 10 : 1 tert-butylnitrite : aniline). Après 5 minutes d'attente, on procède à la fonctionnalisation.

### 4.1.3 Dopage chimique du graphène

Le dopage chimique est utilisé pour contrôler le potentiel chimique du graphène. Ceci est intéressant pour l'étude des propriétés électroniques ou optiques du graphène étant donné que ces derniers sont fortement dépendants du niveau de Fermi qui dicte l'énergie des électrons dans la structure de bande du graphène.

Le dopant le plus utilisé lors de nos études est le 2,3-dichloro-5,6-diacyano-1,4-benzoquinone (DDQ, 98%, Sigma-Aldrich no D60400) dilué dans l'acétonitrile pour une concentration totale de 1 mM. Il s'agit d'un dopant de type p, c'est-à-dire qu'il agit comme un oxydant sur le graphène. Le dopage est effectué simplement en trempant l'échantillon de graphène dans la solution dopante pendant 10 minutes et immédiatement séché avec un jet d'azote.

Dans le cas du dopage de type n, on utilise l'hydrazine (35% m/V, Sigma-Aldrich no 309400) diluée soit dans l'eau ou dans l'acétonitrile pour une concentration pouvant aller de 1 à 10 mM. Le dopage est effectué en trempant l'échantillon dans la solution dopante pendant 10 minutes et immédiatement séché après avec un jet d'azote gazeux.

#### 4.1.4 Fonctionnalisation aidée par électrochimie

Le protocole, s'inspirant de l'étude de fonctionnalisation de Gan et coll. [129], a été adapté au graphène CVD et effectué en collaboration avec le groupe de l'UQAM de Daniel Bélanger. Le montage est similaire à celui pour des électrodes de carbone vitreux [130].

Du graphène préalablement transféré sur substrat de Si dopé  $n^{++}$  /SiO<sub>2</sub> 100 nm agit comme électrode de travail dans une cellule électrochimique dans laquelle des cycles voltampérométriques seront effectués. Une mince couche de palladium / titane (30 nm / 2 nm) est déposée sur l'échantillon et permet d'assurer le passage du courant à travers toute la surface du graphène. Un fil de platine torsadé sert de contre-électrode, alors que l'électrode de référence utilisée était celle d'Ag / AgCl.

Les greffons utilisés dans la réaction de fonctionnalisation électrochimique peuvent être soit un sel de diazonium ou une aniline convertie *in situ* en cation diazonium dans de l'acétonitrile. La préparation du mélange réactionnel est identique à la réaction de fonctionnalisation directe sur le graphène décrite dans la section 4.1.2. L'électrolyte tétrabutylammonium hexafluorure de phosphore (Sigma-Aldrich no 86879) est ajouté à température pièce à la solution pour une concentration de 0,1 M. Le balayage est effectué de 0 V à -0,5 V à une vitesse de balayage de 50 mV/s. Lorsque la réaction d'électrogreffage est terminée, l'échantillon est lavé dans l'acétonitrile pendant 5 minutes et dans l'isopropanol pendant 5 minutes.

#### **4.1.5 Caractérisation par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X**

Les analyses élémentaires par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) sont effectuées dans un appareil SPECS maintenu sous ultra-haut vide de moins de  $10^{-8}$  mbar. Le rayon X est généré par une cathode d'aluminium avec un potentiel de 12,5 kV et une puissance de 140 W. Les échantillons sont placés perpendiculairement à l'analyseur d'électrons et à  $45^\circ$  du trajet d'incidence des rayons X pour permettre à la fois un maximum d'ionisation de l'échantillon et un maximum d'électrons détectés par l'analyseur. Les spectres de survols sont effectués dans une gamme d'énergie de liaison allant de 1233 eV à 1 eV avec une incrémentation de 1 eV et une énergie de passage de 100 eV. Les spectres à haute résolution sont effectués dans une gamme plus restreinte d'énergie de liaison avec une incrémentation de 0,1 eV et une énergie de passage de 10 eV. L'acquisition des données est effectuée sur le logiciel SpecsLab et l'analyse des données, telle que le calcul de pourcentage atomique, est effectuée sur le logiciel CasaXPS.

#### **4.2 Effet du substrat de $\text{SiO}_2$ sur la fonctionnalisation du graphène**

La fonctionnalisation est d'abord effectuée sur le graphène après le transfert de celui-ci sur substrat de  $\text{SiO}_2$  immédiatement après la croissance. La réaction consiste simplement à un trempage de l'échantillon dans la solution réactionnelle contenant le sel de diazonium. Une fois la réaction terminée, les échantillons sont analysés à la spectroscopie Raman et à la spectrométrie XPS.

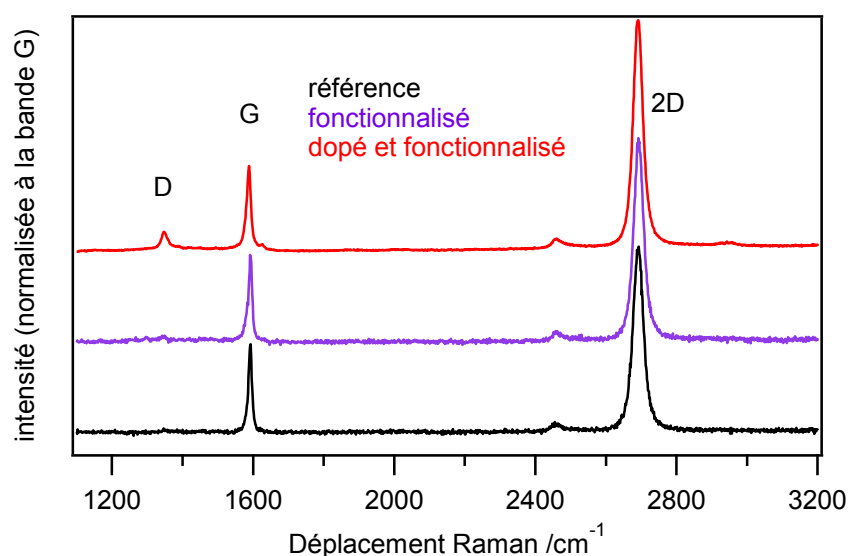


Figure 4.2 : Spectre Raman du graphène fonctionnalisé sur Si/SiO<sub>2</sub> (mauve, milieu) et fonctionnalisé après dopage avec hydrazine 1 mM (rouge, haut) comparé à la référence (noir, bas).

Le spectre Raman du graphène fonctionnalisé est comparé à celui non fonctionnalisé à la figure 4.2. Pour ce qui est du spectre du graphène non fonctionnalisé de référence, nous observons une bande G fine et définie avec une bande 2D intense et une absence de bande D, ce qui correspond à ce que l'on s'attend [33]. Après fonctionnalisation, même pour une forte concentration de  $1 \times 10^{-3}$  M pendant 30 minutes, il est intéressant de voir que le spectre Raman est identique à celui du graphène de référence : présence de bande G et 2D et absence de bande D. Cela suggère qu'il n'y a pas eu d'induction de défauts dans la structure du graphène, ce qui aurait causé en temps normal une hausse de la bande D dans les spectres. Dans le cas du XPS, les spectres (non présentés) restent également identiques dans les deux cas et aucun nouveau pic pouvant être attribué aux greffons n'apparaît.

Cependant, lorsque l'échantillon est dopé à l'hydrazine et fonctionnalisé après, il est intéressant de remarquer sur le spectre Raman du graphène dopé fonctionnalisé qu'il y a une hausse de la bande D, en plus d'un certain décalage de la bande G vers de plus petites énergies. En effet, la bande G du graphène non fonctionnalisé sur SiO<sub>2</sub> a un déplacement Raman de 1593 cm<sup>-1</sup> alors que le graphène dopé n par l'hydrazine sur SiO<sub>2</sub> et fonctionnalisé a une bande G à 1588 cm<sup>-1</sup>. Sachant que le graphène au niveau de neutralité a une bande G à



1583 cm<sup>-1</sup> [131], nous pouvons affirmer que le niveau de Fermi du graphène sur SiO<sub>2</sub> est plus bas et qu'après dopage à l'hydrazine, celui-ci monte à une valeur plus proche de la neutralité. L'analyse XPS révèle bien des pics correspondant aux hétéroatomes présents sur les molécules greffés (Br dans le cas du 4-BBDT), mais en très petite quantité.

Ces analyses du graphène indiquent que le graphène se fait difficilement fonctionnaliser dans des conditions de neutralité (graphène non dopé). Or certains articles [81] [82] indiquent, pour des protocoles similaires avec du graphène obtenu par croissance CVD et transféré sur substrat de Si/SiO<sub>2</sub>, que la fonctionnalisation directe a lieu après plusieurs heures. Une hypothèse pour expliquer cette difficulté à fonctionnaliser le graphène est attribuable au fait que le potentiel chimique du graphène (niveau de Fermi) est trop bas pour permettre une réaction avec les greffons. En effet, dans une étude effectuée par Lévesque et coll., il a été déterminé que le graphène est dopé p naturellement lorsqu'il est transféré sur substrat de Si/SiO<sub>2</sub> [48]. Ce type de dopage est également connu sur le diamant, car dans ce cas, même s'il s'agit d'un excellent isolant, celui-ci affiche une bonne conductivité de surface lorsqu'exposé à l'air [132] [133]. Cette exposition à l'air fait en sorte qu'il y a une mince couche d'eau sur la surface de l'oxyde de silicium. En condition légèrement acide, le graphène fournit des électrons à l'oxygène pour que la réaction d'oxydoréduction de l'O<sub>2</sub> vers la formation d'eau soit possible. Étant donné la présence de sites polaires sur le SiO<sub>2</sub>, il y a donc un dopage positif :



Le niveau de Fermi ou le potentiel d'oxydoréduction ( $E_{redox}$ ) des électrons de ce processus, en équilibre en conditions atmosphériques, peut être calculé avec l'équation de Nernst :

$$E_{redox} = \mu_{e(ESH)} + E_{redox}^0 - \frac{a k_B T}{n_e F} [\log(c_{ox}) - 4 pH], \quad (20)$$

où  $\frac{a k_B T}{n_e F} = \frac{0.0592}{4} eV$ ,  $c_{ox}$  est la concentration en oxygène,  $\mu_{e(ESH)}$  est le potentiel au niveau du vide de l'électrode standard à l'hydrogène (ESH) et  $E_{redox}^0$  est le potentiel standard de l'électrode de la réaction (par rapport à l'ESH). Dans les conditions du laboratoire, la

concentration d'oxygène est estimée à  $3 \times 10^{-4}$  M (ou  $2 \times 10^{17}$  molécules par  $\text{cm}^{-3}$ ) selon la loi d'Henri avec une pression de 0,21 bar (pression utilisée dans les expériences). En sachant que le potentiel de la réaction décrite de (l'oxygène) est de 1,229 V pour l'eau de l'air ambiant à  $\sim \text{pH} = 6$ , le potentiel d'oxydoréduction est à -5,3 eV. À un tel potentiel, le niveau de Fermi du graphène, qui est d'environ -4,6 eV [76], va être déplacée de manière significative à de plus basses valeurs dans la bande de valence.

La valeur du potentiel électrochimique des greffons est plus élevée (-5,15 eV pour le nitrobenzènediazonium et -5,08 eV pour le bromobenzènediazonium par rapport au vide [74] [134] [135]), mais le niveau de Fermi du graphène dopé p tend vers -4,6 eV, ce qui est loin et ne permet pas l'échange d'électrons entre le graphène et les plus basses orbitales inoccupées des greffons (avec une différence d'énergie entre le potentiel d'oxydoréduction et l'énergie pour une probabilité maximale pour trouver une orbitale inoccupé pour le diazonium ( $\lambda$ ) entre 0.5 et 1 eV), donc la réaction a une probabilité très basse d'avoir lieu. En effet, la réaction de greffage du cation diazonium avec le graphène passe nécessairement par une étape de réduction vers le radical phénylique et ne se produit que lorsque la densité électronique est suffisante. Cinétiquement, la réaction à ce dopage est très lente et peut prendre plusieurs heures. Dans ces conditions, les radicaux libres ont le temps de se désactiver, ce qui ne permet pas une fonctionnalisation importante.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons modifié chimiquement le niveau de Fermi de façon à ce que l'énergie des électrons du graphène soit plus élevée, de sorte qu'il soit au même niveau d'énergie que les orbitales inoccupées des greffons [1] [48], comme illustré dans le schéma de la figure 4.3. Il s'agit alors d'un dopage de type n. Expérimentalement, il suffit de tremper l'échantillon de graphène dans la solution d'hydrazine, un réducteur, pendant quelques minutes (comme décrit dans la section 4.1.3) tout juste avant de le tremper dans la solution de fonctionnalisation. Comme on a pu le constater sur figure 4.2, le greffage de molécules après dopage est observé avec la hausse de la bande D. Cela démontre alors qu'il est possible de moduler le niveau de Fermi de sorte que le graphène puisse avoir une densité électronique suffisante pour échanger ses électrons avec le greffon et que la réaction de greffage puisse avoir lieu.

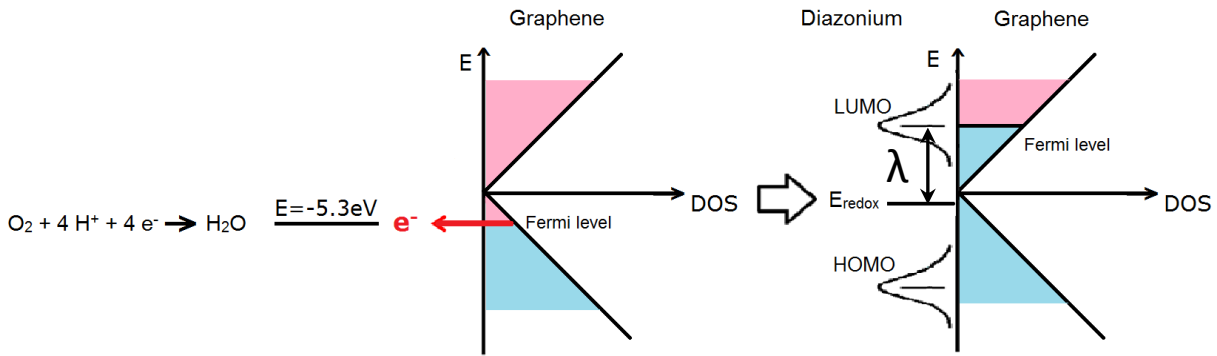


Figure 4.3 : Schéma de l'effet du substrat de Si/SiO<sub>2</sub> sur le niveau de Fermi du graphène et de la modulation de celui-ci pour permettre la fonctionnalisation avec le sel de diazonium.

De plus, le dopage fait en sorte que la bande G subit un décalage à de plus petites énergies. Étant donné que les électrons et les phonons sont en forte interaction, il y a une dépendance de la bande G sur la densité de porteurs. Un gain ou une perte d'électron au réseau  $\pi$  du graphène fait en sorte qu'il y a un durcissement ou un amollissement des phonons, ce qui a pour conséquence un décalage du mode G sur le spectre Raman [131] [34]. Si le graphène est à un niveau électronique neutre, donc non dopé, la bande G est à un nombre d'ondes défini, car l'excitation d'un électron au point  $\Gamma$  est très bien définie.

S'il y a un dopage de type p, comme l'effet du substrat du SiO<sub>2</sub> sur le graphène, il y a un changement du niveau d'énergie des électrons dans la structure de bande, faisant en sorte que l'excitation des électrons du graphène requiert une plus grande énergie des photons, résultant en un durcissement des phonons qui fait en sorte que la bande G subit un décalage à plus haut nombre d'ondes. Par contre, lorsqu'il y a un petit dopage de type n, provenant des molécules d'hydrazine qui doped le graphène, le niveau d'énergie des électrons revient au point de neutralité, donc il y a un amollissement des phonons et un décalage de la bande G vers un plus grand nombre d'ondes.

### 4.3 Résultats de la fonctionnalisation du graphène sur cuivre

Sachant qu'il est difficile de fonctionnaliser le graphène transféré sur Si/SiO<sub>2</sub>, il nous est apparu important de changer de substrat afin de faciliter la réaction de greffage. Le graphène déposé sur une surface qui affecte peu les propriétés électroniques serait de choix et il faut pour cela que le niveau de Fermi du graphène soit le plus élevé possible pour permettre la fonctionnalisation. Dans la littérature, Giovannetti et coll. [136] ont dopé le graphène par contact avec différents métaux, tels que l'aluminium, l'argent, le cuivre, l'or ou le platine. Ils ont calculé précisément le niveau de Fermi en fonction de la distance entre le métal et le graphène. Alors que l'or et le platine rend le graphène dopé p, l'aluminium et l'argent rend celui-ci dopé n, tandis que le cuivre affecte peu les propriétés électroniques. Ceci est surtout dû à la différence du travail de sortie entre les matériaux en plus de l'interaction chimique entre le métal et le graphène dont la distance entre ceux-ci est capitale. Dans le cas du cuivre, la différence de travail de sortie est minime (4,6 eV pour le graphène et 4,7 eV pour le cuivre) et l'interaction chimique peut être négligée pour une distance d'environ 3,5 Å entre le cuivre et le graphène. La fonctionnalisation du graphène sur cuivre est ainsi intéressante à explorer, car entre la croissance et la réaction de greffage, il y aurait eu peu de changement de propriétés électroniques sur le graphène.

Expérimentalement, le graphène cru sur cuivre est fonctionnalisé après le trempage dans la solution contenant les greffons diazonium (comme décrit dans la section 4.1.2). Ensuite, l'échantillon est transféré sur le substrat de Si/SiO<sub>2</sub> pour la caractérisation par spectroscopie Raman. Tel que présenté dans la figure 4.4, il n'y a pas d'apparition de la bande D pour l'échantillon servant de blanc (trempé dans la solution d'acétonitrile sans greffons), alors que la bande G et 2D restent fines et bien définies et le spectre reste identique au graphène non fonctionnalisé. À une très petite concentration de greffons, soit pour  $1 \times 10^{-5}$  M, nous commençons à voir apparaître une bande D. À une plus haute concentration, soit à  $2 \times 10^{-5}$  M, nous voyons un spectre Raman typique pour un graphène à haut taux de greffage, soit une très grande bande D, une apparition de la bande D\* à  $\sim 1615 \text{ cm}^{-1}$ , une baisse significative de la bande 2D en plus de l'élargissement de celle-ci et une hausse de la bande de recombinaison D + D\* autour de  $2930 \text{ cm}^{-1}$ .

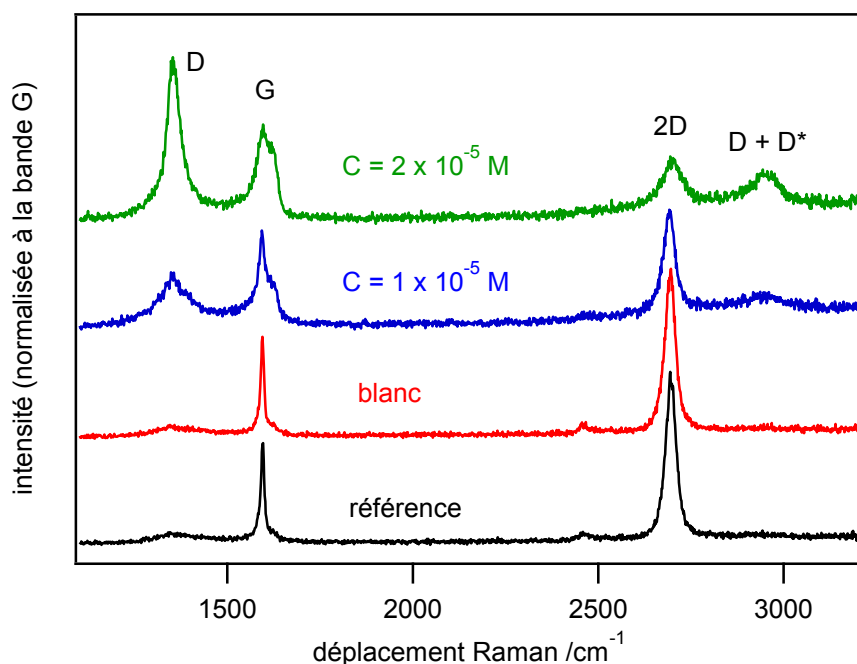


Figure 4.4 : Spectre Raman à 514 nm d'excitation de graphène fonctionnalisé cru sur cuivre pour des temps de réaction de 5 et 20 minutes et pour des concentrations de  $1 \times 10^{-5}$  M et  $2 \times 10^{-5}$  M.

À la figure 4.5a, nous présentons une étude quantitative des défauts sur la surface du graphène en suivant l'évolution du rapport d'intensité de la bande D sur l'intensité de la bande G en fonction du temps de réaction pour plusieurs concentrations de réactifs (4-BBDT). Nous nous apercevons que pour de très petites concentrations, il y a bel et bien une hausse de la bande D en fonction du temps et que cette tendance semble tout d'abord linéaire. Sur une plus grande gamme de concentrations, la bande D augmente en fonction de la concentration, mais plafonne à un certain point. En effet, à une concentration de  $5 \times 10^{-5}$  M, la bande D augmente de manière soudaine jusqu'à 10 minutes de fonctionnalisation où celle-ci semble plafonner, alors qu'à de plus grandes concentrations, comme à  $1 \times 10^{-4}$  M et  $1 \times 10^{-3}$  M, la bande D atteint son intensité maximale et les variations sont surtout dues aux incertitudes.

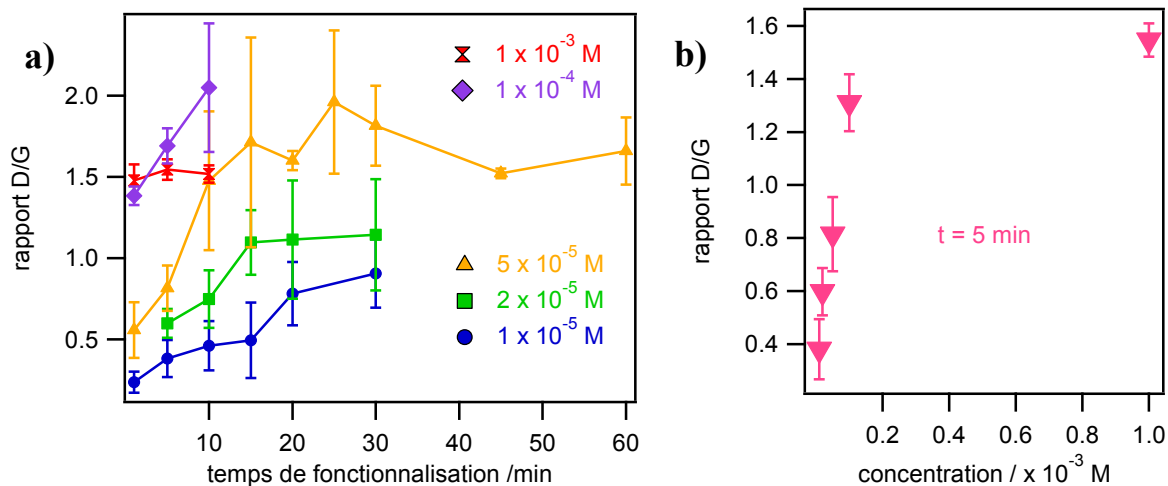


Figure 4.5 : a) Évolution du rapport D/G obtenu en spectroscopie Raman en fonction du temps de fonctionnalisation et de la concentration; b) effet de la concentration de 4-BBDT sur le rapport D/G pour un temps fixe de 5 minutes.

Pour ce qui est de l'analyse au XPS, illustré sur la figure 4.6, les atomes de brome attribués aux greffons n'apparaissent qu'à une concentration de  $1 \times 10^{-4}$  M et l'intensité du signal de ces atomes augmente en fonction du temps. Cependant, ce signal des greffons plafonne à une concentration de  $1 \times 10^{-3}$  M. À plus petit taux de greffage, la détection du brome est plus difficile au XPS, probablement lié à la sensibilité de l'appareillage ne peut permettre la détection d'une plus petite quantité de brome. À partir des spectres de survol à large gamme d'énergie, grâce au logiciel qui peut calculer la composition atomique totale de chacun des éléments, il est possible de calculer un rapport Br/C (nombre de carbone total), en utilisant l'équation suivante qui prend en compte les facteurs de sensibilité atomique (FSA, tirés du logiciel CasaXPS) :

$$\text{rapport atomique Br/C} = \frac{\%_{\text{Br}(3d)}/0,83}{\%_{\text{C}(1s)}/0,25} \quad (21)$$

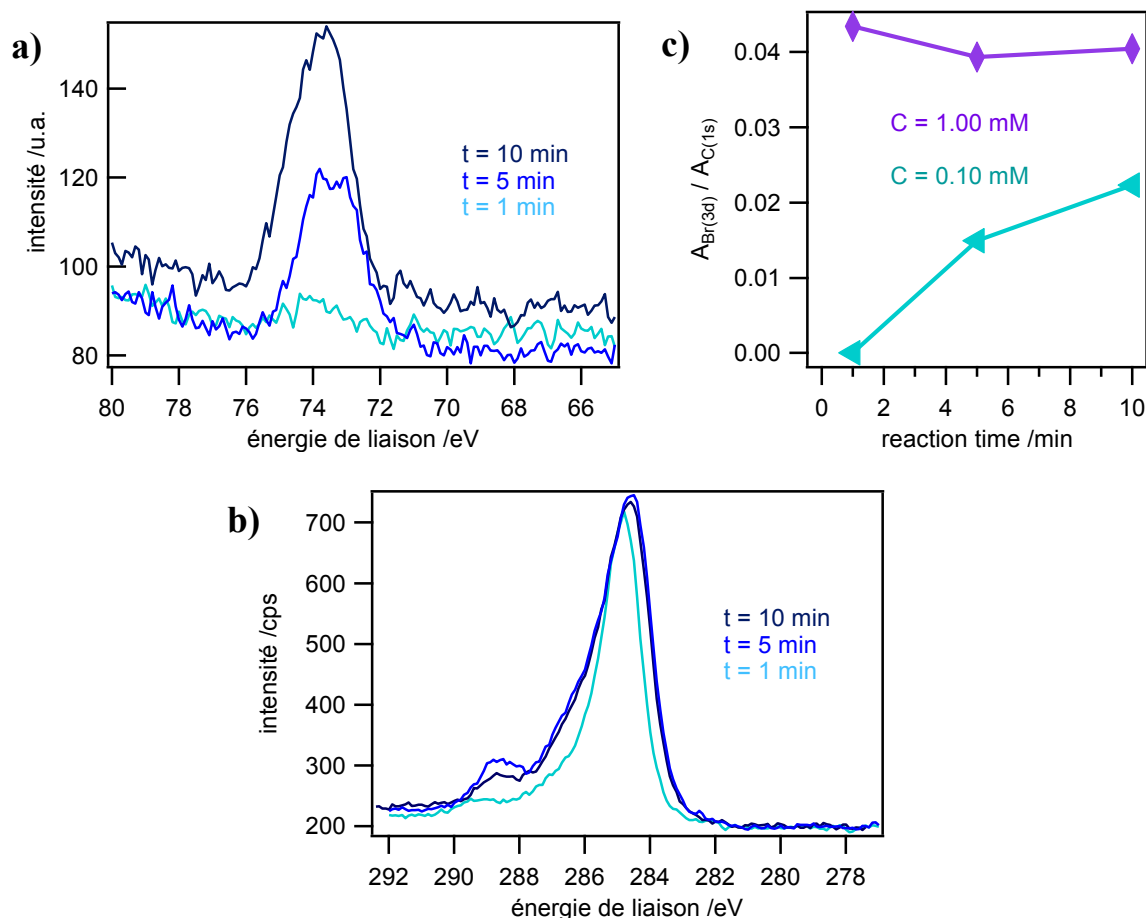


Figure 4.6 : Évolution spectre XPS du : a) brome (orbitale 3d) en fonction du temps et b) carbone total (orbitale 1s) ; c) Effet du temps de fonctionnalisation sur le rapport atomique Br/C.

Ces tendances observées à la spectroscopie Raman pour un temps donné (tel qu'on peut l'observer à la figure 4.5b) auraient pu laisser supposer que la fonctionnalisation suit une tendance d'une isotherme de Langmuir. En effet, plus il y a de molécules greffées sur la surface du graphène, moins il y a de sites libres pour d'autres molécules. Cependant, cette hypothèse n'est pas valable lorsque nous observons les données obtenues en spectrométrie XPS. En effet, nous observons que la fonctionnalisation semble plafonner pour une concentration de  $10^{-4}$  M en observant le rapport D/G au Raman, alors qu'au XPS il y a encore une augmentation du taux de greffage en fonction du temps avec le rapport atomique Br/C. La saturation de ce taux survient plutôt à une concentration de  $10^{-3}$  M.

Il peut y avoir deux explications possibles à ces observations : 1) si le greffage n'est pas rendu à un stade de saturation, le fait qu'il y a des molécules greffées sur la surface peut avoir comme conséquence un effet de percolation qui fait que la bande D sur les spectres plafonne malgré le fait qu'il reste des sites libres où plus de molécules peuvent se greffer; 2) si le greffage est rendu à saturation, le fait qu'il n'y a plus de site libre fait en sorte que les molécules vont attaquer les greffons plutôt que la surface du graphène, ce qui explique que pour une bande D qui plafonne, le nombre d'hétéroatomes détectés au XPS continue encore d'augmenter.

Dans le premier cas, lorsque le carbone  $sp^2$  devient  $sp^3$  après le greffage d'une molécule, il y a une région plus vaste autour de ce défaut de structure du graphène où il peut y avoir une hausse de la bande D. Ceci est dû à un bris des règles de sélection proches des points K et K' de la première zone de Brillouin. La conséquence de cet effet est une dépendance linéaire du rapport d'intensité des bandes D/G seulement lorsque la distance moyenne entre les défauts est large, alors que rendu à un plus haut recouvrement, le rapport peut plafonner ou même diminuer, tel que le montre l'étude de Lucchese et coll. [137].

En essayant d'appliquer cette théorie à nos résultats, nous pouvons supposer qu'à une certaine concentration de fonctionnalisation, par exemple à  $5 \times 10^{-5}$  M, le rapport D/G peut atteindre son maximum à cause des zones d'activité de défauts de structure, et ce même si nous avons greffé la surface avec un petit taux de recouvrement de greffons, donc avec une plus grande distance entre les défauts (par exemple figure 4.7d). Pour une plus grande concentration, par exemple à  $1 \times 10^{-4}$  M, nous obtenons un plus grand taux de recouvrement et une plus petite distance entre les défauts, donc le rapport D/G est élevé, à cause de la densité élevée d'atomes de carbone  $sp^3$ , mais similaire au rapport D/G de plus petites concentrations de fonctionnalisation (par exemple figure 4.7e). Ainsi, cela explique pourquoi, pour un rapport D/G qui plafonne, le taux de greffage calculé au XPS continue à augmenter en fonction du temps pour une concentration de  $1 \times 10^{-4}$  M, tel qu'observé dans la figure 4.6. D'ailleurs, ce phénomène de percolation peut également expliquer la grande variation des données dus aux incertitudes, car rendu à un plafonnement de la bande D, il peut y avoir des variations de celle-ci.



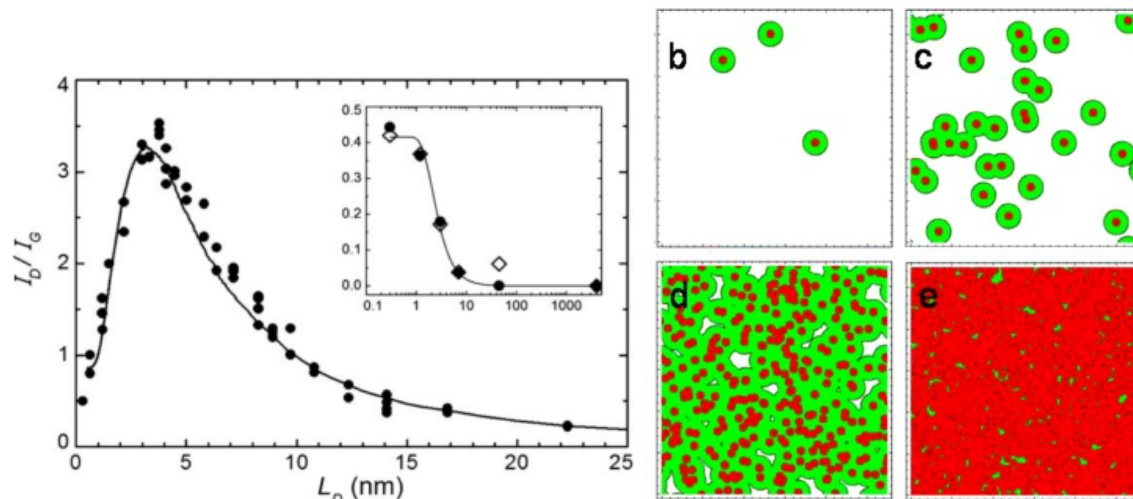


Figure 4.7 : Effet de la distance ( $L_d$ ) entre les ions  $\text{Ar}^+$  bombardés sur le rapport d'intensité D/G des spectres Raman; b à e) Simulation du recouvrement des ions  $\text{Ar}^+$  (rouge) avec une zone d'activité phononique des défauts (vert) pour un petit recouvrement (b), comparée à un grand recouvrement (e).

Reproduit avec la permission de Elsevier : Carbon (Lucchese, Stavale, Martins Ferreira, Vilani, Mautinho, Capaz, Achete, Jorio [137]), © 2010.

L'analyse des ratios atomiques au XPS confirme cette théorie. On calcule que pour une concentration de  $10^{-3}$  M, la densité de greffage analysé atteint un maximum de 4%, proche de la valeur théorique pour le greffage de motifs phényles sur un côté de la surface du graphène de 5,5% (11% pour les deux côtés [77]). Pour cette valeur, la densité des atomes de brome par unité de surface est de  $1,069 \times 10^{15}$  atomes /  $\text{cm}^2$  (le graphène contient  $3,817 \times 10^{15}$  atomes de carbone /  $\text{cm}^2$  et les calculs de recouvrement tiennent en compte les carbones du benzène), signifiant que la distance entre ces atomes, supposant que la surface occupée est un cercle, est de 0,17 nm. En comparaison, pour  $10^{-4}$  M et 1 minute de fonctionnalisation, nous obtenons un rapport Br/C de 0,008%, donc une densité d'atome de  $2,138 \times 10^{12}$  atomes /  $\text{cm}^2$ , ce qui signifie une distance de 3.859 nm entre les atomes de brome.

Selon les travaux de Lucchese et coll. [137], dont les résultats de leur étude est présenté à la figure 4.7, ces deux valeurs se situent plutôt dans la zone d'activité phononique au Raman donnant bien lieu à un plafonnement ou même une baisse de la bande D due à la zone d'influence des défauts de structure et la saturation de surface des défauts. Cependant, nos résultats diffèrent de leur étude, car ils ont étudié le bombardement d'ions  $\text{Ar}^+$  sur le

graphène, alors que nous avons plutôt étudié le greffage chimique de molécules organiques. De plus, la taille des ions  $\text{Ar}^+$  est plus petite que celle des molécules de bromobenzène, ce qui peut avoir une influence sur l'allure de la courbe du rapport D/G en fonction de la distance entre les défauts. Également, l'étude de Lucchese et coll. ne tient pas en compte la largeur de mi-hauteur de la bande G, qui augmente considérablement plus le taux de recouvrement augmente, dû au dopage.

La vérification de cette hypothèse d'effet de zone de défaut pourrait être effectuée avec une analyse topographique de surface telle que la microscopie à effet tunnel (STM) pour analyser de façon très précise les défauts dans le réseau d'atomes de carbone  $\text{sp}^2$  sur la surface du graphène et observer la différence du nombre de défauts en fonction de la concentration et du temps de fonctionnalisation.

La deuxième explication possible de cette différence entre le taux de greffage à la spectroscopie Raman et à la spectrométrie XPS peut être due au fait que les radicaux phényles peuvent attaquer les greffons eux-mêmes plutôt que la surface du graphène. En effet, dans le cas où le rapport D/G reflète réellement taux de recouvrement et que ceux-ci ont atteint leur valeur maximale, les radicaux phényles encore très réactifs peuvent réagir sur la position *méta* du motif phényle des greffons, comme une polymérisation ou une oligomérisation, tel qu'illustré dans la figure 4.8. Si tel est le cas, il serait normal d'observer un plafonnement du rapport D/G à une certaine concentration, tel qu'à  $5 \times 10^{-5}$  M, alors que le nombre d'atomes de brome au XPS augmente toujours pour de plus grandes concentrations et temps de fonctionnalisation. Cette hypothèse pourrait être confirmée en observant des images de microscopie électronique à balayage (MEB) ou à transmission (MET) où il aurait été possible d'observer les agrégats ou en observant la hauteur des greffons à la microscopie à force atomique (AFM), connaissant l'épaisseur du graphène et des molécules de greffons.

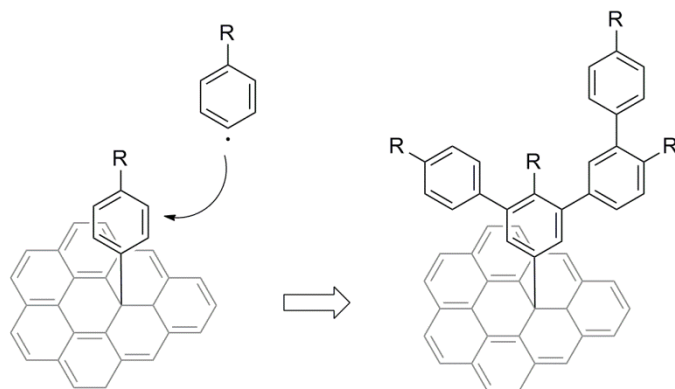


Figure 4.8 : Schéma de réaction secondaire d'attaque du radical aryle sur les greffons de surface du graphène fonctionnalisé.

Ainsi, dans cette section, nous sommes parvenus à fonctionnaliser le graphène de manière efficace avec de grands taux de fonctionnalisation, en effectuant la réaction sur le cuivre et immédiatement après la croissance. De cette façon, nous nous assurons qu'il n'y a pas d'effet du substrat. Le cuivre n'influence que peu le dopage du graphène et favorise un bon alignement des niveaux électroniques pour le greffage. Nos analyses à la spectroscopie Raman et spectrométrie XPS confirment bien la présence de greffons et que le taux de greffage varie en fonction du temps et de la concentration des réactifs. Par contre, une certaine ambiguïté persiste dans nos analyses de la fonctionnalisation. Cela peut être dû à un plafonnement du rapport D/G de la spectroscopie Raman lié à la distance entre les greffons ou à l'attaque des radicaux phényles sur la position méta des greffons. D'autres analyses sont requises pour confirmer ces hypothèses.

#### 4.4 Fonctionnalisation du graphène par modulation électrochimique du niveau de Fermi

Précédemment, nous avons démontré que l'effet du substrat joue un rôle très important dans la fonctionnalisation et qu'il n'est pas possible de fonctionnaliser de manière directe sur l'échantillon transféré sur SiO<sub>2</sub>. Même s'il est possible de moduler le taux de greffage avec la

réaction directement sur cuivre, il n'est pas possible avec cette méthode de fonctionnaliser après le transfert, par exemple pour les assemblages nécessitant plusieurs étapes de greffage. Étant donné que nous savons que le niveau de Fermi est modulable, et ce même après transfert sur  $\text{SiO}_2$ , nous pouvons tenter de fonctionnaliser le graphène avec un montage électrochimique pour ainsi fournir les électrons nécessaires pour activer le greffage. Ainsi, il serait possible de greffer de manière efficace et polyvalente une variété de molécules sur la surface du graphène sur substrat alors qu'en temps normal l'effet du substrat empêche la fonctionnalisation efficace.

La procédure est décrite dans la section 4.1.4. Nous avons testé la réaction de greffage en passant par la génération du cation diazonium *in situ* dans la réaction à partir d'aniline [138]. Cette première étape implique une attaque nucléophile de l'aniline sur l'agent nitrosant (le cation nitrosium  $\text{NO}^+$  généré par le clivage du tert-butylnitrite). Le cation diazonium est créé après un échange de protons et une élimination d'une molécule d'eau et celui-ci va générer le radical phénylique grâce à une réduction à l'électrode de travail, qui est le graphène. Il s'agit d'une réaction d'électrogreffage.

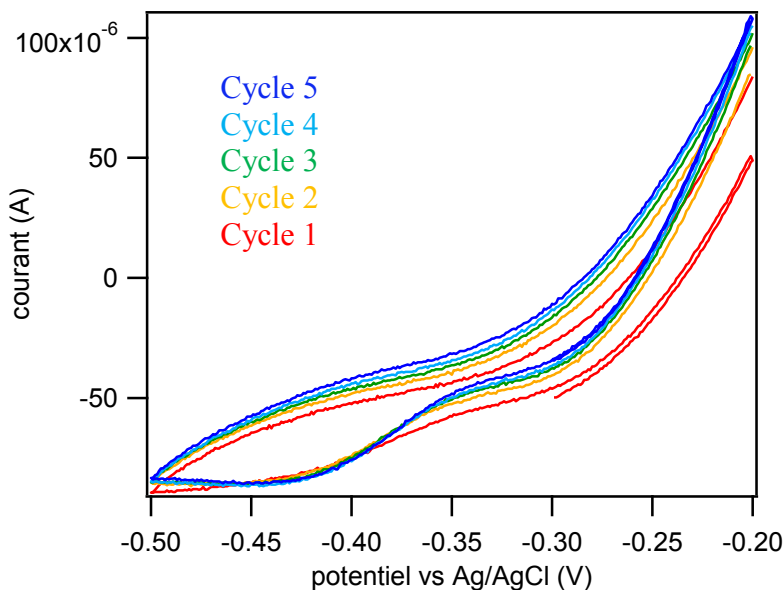


Figure 4.9 : Voltampérogramme de la réaction d'électrogreffage de motifs iodophényles sur la surface du graphène sur  $\text{Si/SiO}_2$  agissant comme électrode de travail, en présence de  $\text{TBAPF}_6$  et avec contre-électrode de Pt, électrode de référence d'Ag/AgCl, à une vitesse de balayage de 50 mV/s.

Les cycles voltampérométriques sont effectués typiquement de 5 à 10 reprises à 50 mV/s et la concentration utilisée est 1 mM. Les voltampérogrammes ont une allure typique à la figure 4.9. Nous observons un très large pic de réduction de très faible courant et centré approximativement à -0,40 V pour le 4-iodoaniline (comparativement à -0,25 V pour le nitrobenzènediazonium dans la référence [129] et [139]). Il s'agit du potentiel de réduction du cation diazonium à l'électrode de graphène. Il est intéressant de constater que pour d'autres voltampérogrammes, plus le nombre de cycles augmente, plus le courant au point de retour diminue, ce indique qu'il y a une passivation de surface en fonction du nombre de cycles.

Dans le cas de l'échantillon blanc pour lequel nous n'avons pas ajouté le greffon dans le mélange réactionnel, nous ne voyons aucun pic de réduction apparaissant sur le voltampérogramme (voir annexe pour comparaison entre le blanc et la réaction d'électrogreffage), ce qui démontre bien qu'il n'y a pas de réaction électrochimique sur la surface du graphène.

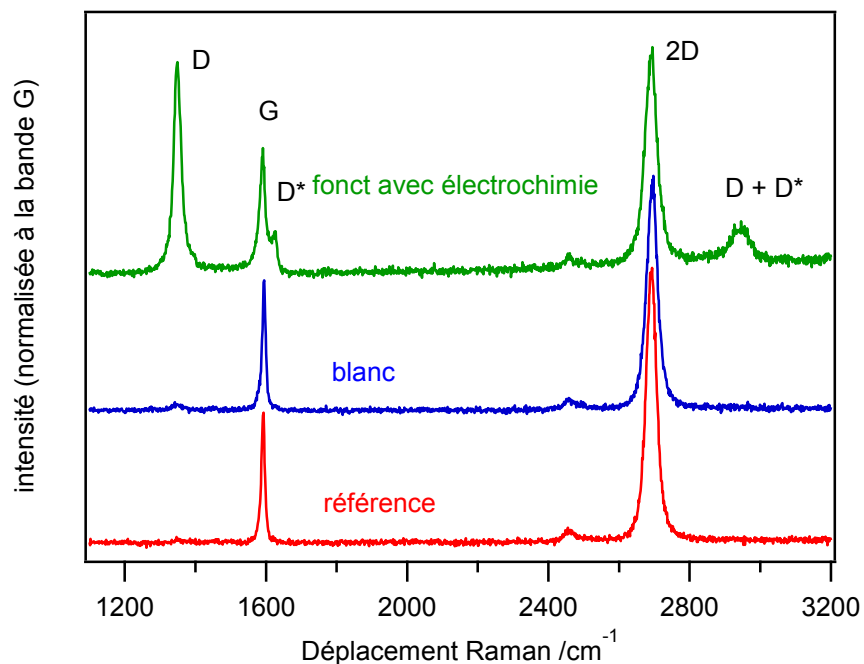


Figure 4.10 : Spectre Raman du graphène fonctionnalisé avec des motifs iodophényles par la méthode d'électrogreffage après 5 cycles.

Le spectre Raman à la figure 4.10 montre bien qu'il n'y a pas de hausse significative de la bande D pour le blanc, ce qui confirme qu'il n'y a pas eu de greffage. Dans le cas où les réactifs sont ajoutés dans la cellule électrochimique, on observe un spectre typique pour du graphène fonctionnalisé : une très grande hausse d'intensité de la bande D, une apparition de la bande D\* à  $\sim 1615\text{ cm}^{-1}$ , une baisse de la bande 2D en plus de l'élargissement de celle-ci et une hausse de la bande de recombinaison D + D\* autour de  $2930\text{ cm}^{-1}$ . Sur les spectres XPS, on observe des pics appartenant aux atomes présents greffons pour un rapport I/C (pour le 4-iodoaniline) de 2%, ce qui vient confirmer avec les mesures Raman, qu'il y a eu greffage, alors que pour le blanc, il n'y a aucun atome d'iode détecté.

Il est intéressant de comparer ces spectres avec ceux de la fonctionnalisation directe sur  $\text{SiO}_2$  et la fonctionnalisation après dopage à l'hydrazine sur  $\text{SiO}_2$  : pour une même concentration de greffons, il est possible fonctionnaliser de manière significative le graphène avec quelques cycles électrochimiques, et ce malgré l'effet de substrat qui fixe à l'air libre le potentiel chimique du graphène à un potentiel défavorable à la réaction. Cela démontre donc qu'une méthode de fonctionnalisation aidée avec l'électrochimie permet de fournir les électrons au graphène, ce qui permet de réduire le cation diazonium pour greffer la surface du graphène.

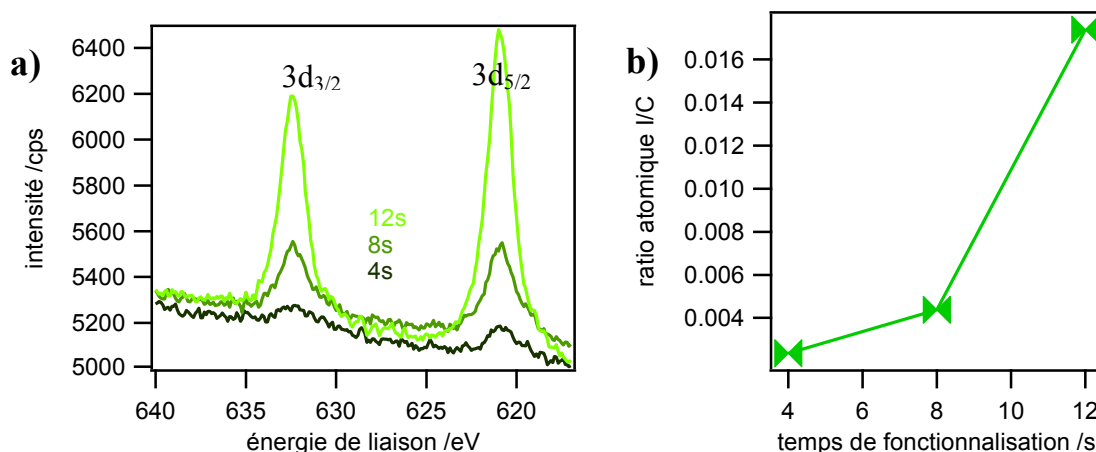


Figure 4.11 : a) Évolution du spectre XPS de l'atome d'iode (orbitale 3d) pour de graphène fonctionnalisé par électrochimie à potentiel fixe à  $-440\text{ mV}$ ; b) effet du temps d'application du potentiel sur le rapport I/C.

Dans l'optique que nous connaissons le potentiel de réduction du cation diazonium, nous pouvons tenter également de fonctionnaliser le graphène en gardant le potentiel fixe. De cette façon, il est possible de contrôler le taux de greffage. Ainsi, avec le même montage électrochimique, nous effectuons la même réaction avec un potentiel autour de -0,440 V. Par spectroscopie Raman, nous voyons une hausse de l'intensité de la bande D, mais celle-ci plafonne et varie de façon aléatoire, tel que mentionné à la section 4.3. Cependant, nous pouvons dans ces conditions clairement observer par XPS une variation linéaire en fonction du temps de fonctionnalisation avec potentiel appliqué sur le graphène, comme on peut l'observer sur la figure 4.11.

De plus, avec cette même méthode, il est possible d'employer d'autres dérivés d'anilines pour fonctionnaliser le graphène. En effet, pour l'iodoaniline, le nitroaniline et le trifluorométhylaniline, nous observons le même spectre Raman de graphène fonctionnalisé pour les trois molécules. Pour l'analyse XPS, nous observons bel et bien l'apparition des hétéroatomes appartenant aux greffons (présentés en annexe). Ainsi, nous démontrons la flexibilité de cette méthode avec la panoplie d'anilines disponibles commercialement, ce qui permet une riche chimie de surface sur le graphène et peut nous ouvrir des voies pour la création de matériaux composites novateurs.

## 4.5 Réactivité chimique des bicouches à la fonctionnalisation

Ayant précédemment étudié la réactivité chimique du graphène exclusivement monocouche, nous allons à présent tenter de fonctionnaliser des échantillons de graphène avec des îlots de bicouches obtenus par croissance CVD et comparer les résultats entre le graphène monocouche et bicouche. La procédure pour la réaction chimique reste similaire : après trempage du graphène cru sur cuivre dans la solution concentrée à  $1 \times 10^{-4}$  M de 4-BBDT pendant 10 minutes, le graphène est transféré sur substrat de  $\text{SiO}_2$  pour l'analyse à la spectroscopie Raman.

Tel que présenté à la figure 4.12, nous observons clairement une grande hausse d'intensité de la bande D pour la monocouche fonctionnalisée, en plus d'une baisse et

élargissement de la bande 2D et l'apparition de la bande  $D^*$  et la bande de recombinaison  $D + D^*$ , ce qui confirme que celle-ci est bien fonctionnalisée à cette concentration de greffons. Ce spectre est très différent de celui du graphène non fonctionnalisé où il n'y a pas d'apparition de bandes de défauts, ce qui correspond bien à nos attentes. Cependant, nous ne voyons pas le même spectre pour ce qui est des bicouches de graphène fonctionnalisées. En effet, l'intensité de la bande D est bien moindre pour les bicouches que la monocouche et les autres bandes qui apparaissent après la fonctionnalisation n'apparaissent pas très clairement, montrant qu'il y a moins de défauts induits par la fonctionnalisation aux emplacements des bicouches. Également, nous observons un déplacement de la bande 2D à de plus grandes énergies pour le graphène bicouche fonctionnalisée, comparée à la monocouche non-fonctionnalisée et fonctionnalisée. Ceci est principalement dû aux interactions électroniques entre les couches, ce qui fait séparation de la bande 2D en 4 pics pour la bicouche [140].

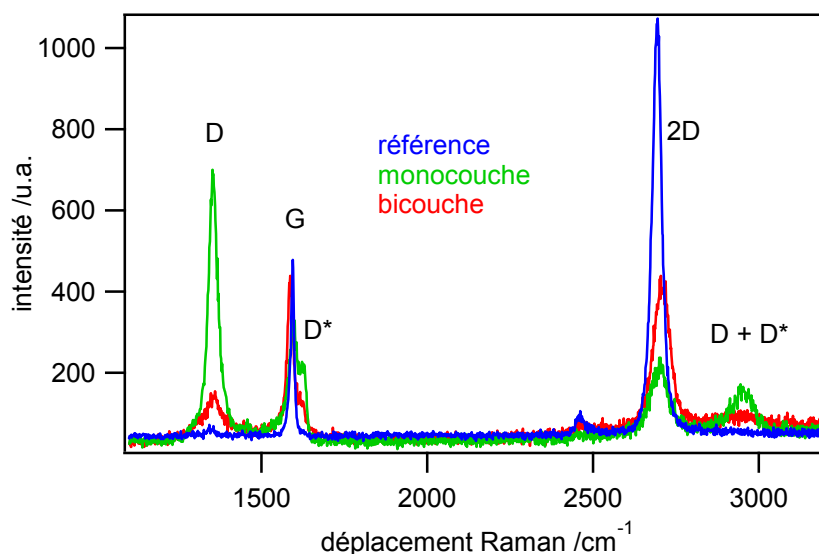


Figure 4.12 : Spectres Raman du graphène monocouche et d'un îlot de bicouche de graphène fonctionnalisé.

À partir de ces résultats Raman, il est pertinent d'utiliser le système d'imagerie Raman pour obtenir une image hyperspectrale pour observer cette différence des spectres sur une région donnée d'un échantillon contenant plusieurs bicouches et des zones de graphène monocouche. Tout d'abord, sur microscope optique présentée à la figure 4.13a, nous voyons



bien la monocouche qui paraît plus pâle sur l'image, des bicouches qui ont une couleur gris foncée, des tricouches qui se trouvent au-dessus de certaines bicouches et qui apparaissent comme des points ronds noirs, les plis qui correspondent aux joints de grain du cuivre et des petits points noirs éparpillés partout sur l'échantillon correspondant à des impuretés de croissance.

Après avoir obtenu les images Raman, nous effectuons un rapport de bande D/G en faisant un rapport d'aire sous les pics des spectres acquis sur chacun des pixels correspondant à l'image Raman. Le résultat est une image Raman, présenté à la figure 4.13b avec l'échelle de couleur représentant le rapport D/G, dont la couleur bleue représente un petit rapport D/G, signifiant peu de défauts induits par le greffage, alors qu'un très grand rapport D/G apparaît plus jaunâtre ou rouge sur l'image, signifiant beaucoup de défauts locaux induits par le greffage. En analysant celle-ci, nous nous rendons clairement compte que les bicouches ont un très petit rapport D/G, montrant qu'il y a très peu de défauts, donc très peu de fonctionnalisation, alors que sur la monocouche il y a beaucoup plus de défauts, avec une couleur allant du vert au rouge à certains emplacements. De plus, il est intéressant de constater qu'il y a moins de défauts sur les tricouches.

Pour ce qui est de l'analyse élémentaire de surface, le XPS confirme l'apparition de pics appartenant aux atomes de brome provenant des greffons. Le rapport brome sur carbone est évalué à environ 0,022. Il aurait été intéressant d'évaluer au XPS le taux de greffage sur des emplacements précis où il y a des bicouches, par exemple par microscopie électronique à photoémission (PEEM), pour pouvoir confirmer les observations effectuées en spectroscopie Raman.

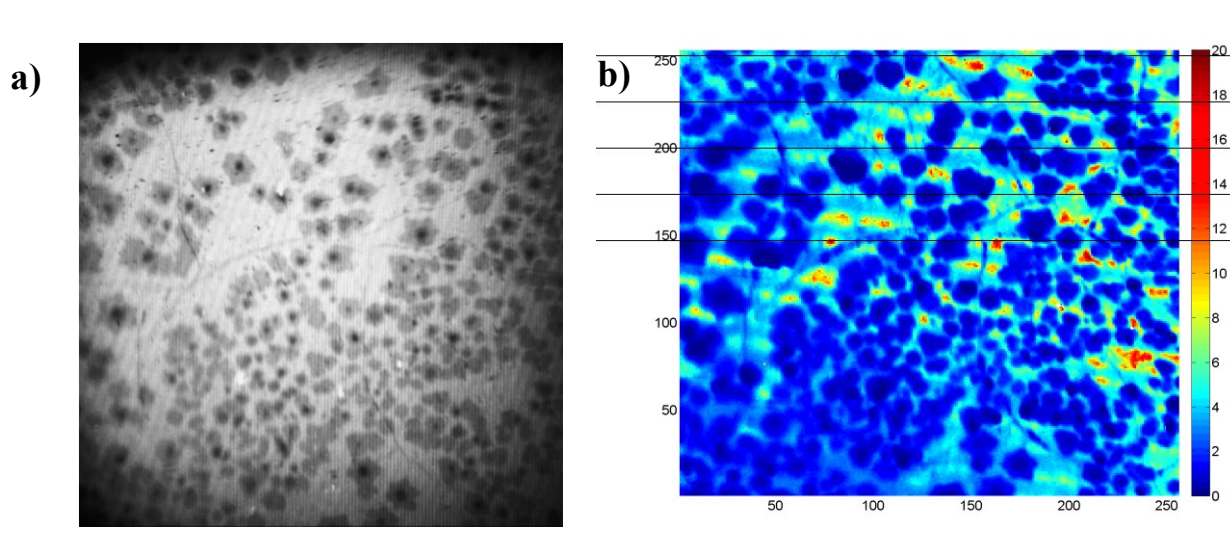


Figure 4.13 : a) Image optique de l'échantillon de graphène contenant des bicouches, obtenue avec un objectif de 50×; b) Image Raman de l'échantillon fonctionnalisé contenant des bicouches où l'échelle de couleur représente le rapport d'aire des bandes D/G, obtenues avec le système RIMA<sup>TM</sup>. L'image a une dimension de 260 μm × 260 μm.

Cette différence de réactivité est expliquée par le fait qu'il existe une interaction entre les couches de graphène qui atténue la réactivité. En effet, l'empilement  $\pi$  fait en sorte que la barrière d'activation de la réaction est plus grande, car les électrons du graphène participant dans cet empilement déstabilisent les défauts qui peuvent être induits par la fonctionnalisation [141]. De plus, il existe certaines ondulations sur le graphène qui ne sont présentes que sur la monocouche et pas sur les multicouches, ce qui est clairement observé sur la figure 4.13. Les interactions entre électrons  $\pi$  font en sorte que les couches sont fortement liées entre elles, ce qui a pour conséquence que le graphène est plus plat aux emplacements avec des bicouches ou des multicouches. La surface qui est monocouche est plus flexible, ce qui crée ces ondulations qui font que certains atomes de carbone du graphène ont une plus grande probabilité de changer d'hybridation de  $sp^2$  vers  $sp^3$  [87] [142]. Des simulations Monte-Carlo confirment que ces ondulations de graphène font en sorte que la longueur des liens C-C a une plus grande variation, faisant en sorte que la monocouche est plus fragile à certains emplacements précis, ce qui fait que la structure peut plus facilement se faire greffer.

En conclusion, nous avons démontré dans cette partie que les bicouches de graphène se font plus difficilement fonctionnaliser, car la barrière énergétique de la réaction est plus grande, comparé à la monocouche dont la structure plus fragile peut mieux se faire greffer par les espèces radicalaires phényles. Cette différence de réactivité de la bicouche mérite d'être étudiée plus en détail, par exemple pour trouver les conditions idéales pour augmenter le taux de greffage sur les bicouches ou multicouches de graphène et ainsi pouvoir proposer un mécanisme de fonctionnalisation de ces dernières. Également, il aurait été intéressant d'étudier la réactivité des bicouches artificielles obtenues par les transferts successifs de monocouches une par-dessus l'autre et observer la différence des taux de greffage.

## 4.6 Conclusion partielle

La fonctionnalisation du graphène produit par croissance CVD est difficile une fois que ce dernier est transféré sur substrat de Si/SiO<sub>2</sub> et la réaction peut prendre plusieurs heures. Ceci est surtout dû au fait que le substrat affecte les propriétés électroniques du graphène en rendant ce dernier dopé p. Étant donné que le potentiel de la réaction de greffage est plus élevé, il est important de moduler le niveau de Fermi de sorte qu'un échange d'électrons est possible avec les greffons, par exemple de manière chimique avec les molécules réductrices, tel que démontré dans ce chapitre avec l'hydrazine. Sachant que le cuivre affecte très peu les propriétés électroniques du graphène et que le graphène cru après la croissance repose sur ce métal, nous avons tenté de fonctionnaliser le graphène cru sur le cuivre. De cette manière, nous avons pu proposer un mécanisme de fonctionnalisation suivant une évolution de type isotherme de Langmuir. Également, nous avons démontré qu'il est possible de moduler le niveau de Fermi par électrochimie simplement en appliquant une différence de potentiel, inspiré d'une réaction d'électrogreffage.

De plus, nous observons que la réactivité chimique des bicouches est moindre due à une hausse de la barrière d'activation énergétique de la réaction de fonctionnalisation. Ceci est dû à une rigidité de structure aux emplacements des bicouches qui fait que celle-ci est plus

difficile à attaquer, donc moins réactif au diazonium, comparé à la monocouche dont la structure est plus fragile.

Cette compréhension de la fonctionnalisation est une étape clé pour une chimie riche du graphène. Les méthodes de greffage proposées ont des temps de réaction très courte et le taux de greffage peut facilement être modulé par ceux-ci en plus d'avoir une large gamme de molécules possibles à greffer sur la surface du graphène. Éventuellement, il serait possible d'attacher des initiateurs de polymérisation pour faire croître une brosse de polymère sur le graphène et ainsi créer un nanocomposite à base de graphène-polymère qui peut devenir plus résistant que le graphène seul.

## **Chapitre 5 : Étude des propriétés optiques du graphène par spectroscopie infrarouge**

Même si certaines propriétés des bicouches de graphène sont similaires à la monocouche, telles que l'excellente conductivité électrique [143], la possibilité de moduler les propriétés électroniques en changeant la densité de charge [144] [145] [146], les excellentes propriétés mécaniques, etc., il existe des propriétés de la bicouche qui font qu'ils méritent une meilleure compréhension, par exemple une structure de bande différente, l'ouverture d'une bande interdite intéressante pour l'application aux dispositifs électroniques, etc. D'un autre côté, les propriétés du graphène changent grandement après la fonctionnalisation, car il y a une perte de conductivité électrique en fonction du taux de greffage [78] [79], et également une structure de bande très différente comparée au graphène non fonctionnalisé [32].

Les propriétés optiques sont déjà très étudiées en spectroscopie Raman, mais très peu en spectroscopie infrarouge. En effet, le graphène monocouche non fonctionnalisé n'a théoriquement aucun mode de phonons actifs en infrarouge à cause des règles de sélections, ce qui rend les analyses avec cette méthode peu attrayante dans les études de propriétés optiques. Cependant, étant donné que le greffage chimique ou la présence de bicouche modifie les propriétés du graphène, il peut y avoir un bris des règles de symétrie, faisant en sorte que des modes de phonon puissent faire apparaître des bandes sur le spectre infrarouge. Il serait alors pertinent d'étudier la fonctionnalisation chimique et les propriétés optiques des bicouches en utilisant cet outil de caractérisation.

Ainsi dans cette section, nous allons étudier les propriétés optiques du graphène par la spectroscopie infrarouge. Dans le cas de la fonctionnalisation, nous observons que deux bandes apparaissent lorsque des molécules sont greffées sur la surface du graphène monocouche et que l'intensité de ceux-ci dépend grandement du potentiel chimique. La même observation peut être faite pour les bicouches de graphène, mais il n'y a qu'une seule bande dans ce cas-ci.

## **5.1 Méthodes expérimentales**

### **5.1.1 Fonctionnalisation directe du graphène sur Cu**

Pour cette section, la fonctionnalisation a été effectuée avec le 4-bromobenzènediazonium tétrafluoroborate (4-BBDT, Sigma-Aldrich no 280895). Celui-ci est ajouté dans de l'acétonitrile pour une concentration de  $1 \times 10^{-4}$  et  $1 \times 10^{-3}$  M. La solution est bullée à l'azote gazeux pendant 10 minutes pour dégazer la solution et éviter que l'oxygène inhibe la réaction. Le graphène cru sur cuivre après croissance est alors trempé dans le mélange réactionnel pour un temps donné. Après que le temps de fonctionnalisation soit écoulé, les échantillons sont lavés dans de l'acétonitrile pendant 5 minutes et de l'isopropanol pendant 5 minutes.

### **5.1.2 Transfert de graphène**

La technique de transfert du graphène monocouche et bicouche sur des substrats de Si/SiO<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub> et CaF<sub>2</sub> est expliquée de manière détaillée dans la section 4.1.1. Le côté du feuillet de cuivre comportant le graphène que nous voulons transférer est protégé par une couche de 100 nm de PMMA, alors que l'autre côté du cuivre subit une gravure à plasma d'oxygène (RIE) pour se débarrasser de l'autre couche de graphène. Le cuivre est dissous dans un bain de persulfate d'ammonium 0,1 M et le graphène peut être récupéré. Le PMMA est retiré dans un bain d'acétone et l'échantillon est lavé dans de l'isopropanol et séché avec un flux d'azote.

### **5.1.3 Dopage chimique du graphène**

Le dopage chimique est utilisé pour contrôler le potentiel chimique du graphène. Ceci est intéressant pour l'étude des propriétés électroniques ou optiques du graphène étant donné que ces derniers sont fortement dépendants du niveau de Fermi qui dicte l'énergie des électrons dans la structure de bande du graphène.

Le dopant le plus utilisé lors de nos études est le 2,3-dichloro-5,6-diacyno-1,4-benzoquinone (DDQ, 98%, Sigma-Aldrich no D60400) dilué dans l'acétonitrile pour une concentration totale de 1 mM. Il s'agit d'un dopant de type p, c'est-à-dire qu'il agit comme un oxydant sur le graphène. Le dopage est effectué simplement en trempant l'échantillon de graphène dans la solution dopante pendant 10 minutes et immédiatement séché avec un jet d'azote.

Dans le cas du dopage de type n, on utilise l'hydrazine (35% m/V, Sigma-Aldrich no 309400) diluée soit dans l'eau ou dans l'acétonitrile pour une concentration pouvant aller de 1 à 10 mM. Le dopage est effectué en trempant l'échantillon dans la solution dopante pendant 10 minutes et immédiatement séché après avec un jet d'azote gazeux.

#### **5.1.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier**

Les spectres infrarouges sont acquis en transmission et ont été obtenus après 1024 balayages à une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$  et une fréquence de modulation du laser HeNe de 40 kHz dans un spectromètre Vertex 80v. Le gain a été défini à  $8\times$ . Le détecteur MCT photoconducteur refroidi à l'azote liquide est utilisé avec une lame séparatrice de KBr et la source infrarouge est de type Globar. L'ouverture utile de la source était de  $500\text{ }\mu\text{m}$ . Le gain de l'appareil a été ajusté en conséquence du signal. Les spectres de références ont été mesurés sur une zone propre du substrat de  $\text{BaF}_2$  (Spectral Systems LLC,  $40\times 20\times 4\text{ mm}$ ) pour éviter de parasiter les bandes du graphène par ceux du substrat de Si. Une fonction Norton-Beer (médium) est utilisée pour l'apodisation avec un facteur de garnissage de zéros de  $4\times$ . Les spectres sont acquis et interprétés avec le logiciel Opus.

La microscopie moyen-infrarouge a été effectuée sur la ligne Mid-IR du synchrotron Canadien Light Source à Saskatoon, Sk. Les spectres en microscopie ont été acquis avec un spectromètre Vertex 70v couplé à un microscope Hyperion 3000 (objectif  $36\times$ ). Le détecteur MCT photoconducteur refroidi à l'azote liquide est utilisé avec une lame séparatrice de KBr. Les spectres ont été acquis en réflectance et l'ouverture utile face à la source était de  $0,9\text{ mm}$ . Les échantillons ont été introduits dans une enceinte purgée à l'azote pendant au moins 20 minutes pour éliminer les impuretés de vapeur d'eau pouvant parasiter nos spectres. Les

spectres de référence ont été mesurés sur une zone propre du substrat de  $\text{BaF}_2$ . Les spectres ont été obtenus après 1024 balayages à une résolution de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , une fréquence de modulation du laser HeNe de 40 kHz et un gain de  $2\times$ . Une fonction d'apodisation Blackman-Harris à 3 termes est utilisée avec un facteur de garnissage de zéros de  $2\times$ .

## 5.2 Étude infrarouge des bicouches de graphène

Les propriétés électroniques du graphène attirent une attention particulière, d'autant plus qu'il est intéressant de les moduler en modifiant le niveau de Fermi, comme mentionné dans le chapitre précédent, de manière électrochimique, par le dopage chimique avec des molécules réductrices (dopage de type n) ou oxydantes (dopage de type p) ou même par effet de champ [147]. Dans cette modification des propriétés électroniques, il est possible d'observer un certain couplage électron-phonon et cette interaction peut être analysée de manière précise par spectroscopie optique, plus particulièrement la spectroscopie Raman.

D'un autre côté, pour pouvoir avoir une réponse en infrarouge, il faut au moins trois atomes dans la maille primitive d'un cristal élémentaire expliqué par la règle de Zallen [147], ce qui n'est pas le cas du graphène, car celui-ci n'en a que deux, soit les deux atomes de carbones non équivalents A et B. Ainsi, il ne peut y avoir de bande infrarouge caractéristique au graphène monocouche qui peut être observé, ce qui est supporté par la théorie du phonon chargé de M.J. Rice [148]. Également, la bande D à  $\sim 1250 \text{ cm}^{-1}$  ne peut être observée également, car il n'existe pas de phonons au point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin à ces énergies.

Cependant, étant donné que la structure électronique du graphène est très différente pour des bicouches, à cause d'un empilement de structures de bandes, les propriétés optiques sont très différentes. Selon la théorie, il est possible d'observer une résonnance de Fano qui serait présente à  $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ , pour une bicouche ou des multicouches de graphène. Celle-ci est due à un mode discret (mode tangentiel de phonon à  $\Gamma$ ) qui serait couplé avec une excitation électron-trou [147] [149] [150]. Cappelluti et coll. [151] [147] [152] déterminent dans leur étude qu'il est possible d'observer les bandes du graphène non fonctionnalisé lorsqu'on dope de manière chimique celui-ci pour produire une interaction électron-phonon entre les deux



couches, ce qui fait que leur modèle vient compléter la théorie du phonon chargé de Rice. Ainsi dans cette partie, nous allons étudier les propriétés optiques des bicouches de graphène en observant l'effet du dopage sur ceux-ci en spectroscopie infrarouge.

Les échantillons de graphène contenant des bicouches sont obtenus par croissance CVD et transférés sur substrat de  $\text{BaF}_2$ . L'étude de spectroscopie infrarouge a été effectuée aux installations du synchrotron du CLS où il est possible d'effectuer une analyse à des emplacements très précis sur un échantillon grâce au couplage de l'appareillage avec un microscope. Pour la monocouche, il n'y a clairement aucune bande observable pour ce qui est du graphène monocouche dans la région du moyen infrarouge, comme observé sur la figure 5.1a, et ce, même après un fort dopage de 1 mM de DDQ. La bande située entre  $\sim 1040$  et  $\sim 1275 \text{ cm}^{-1}$ , identifiée avec le symbole \*, représenterait des impuretés laissées pendant le transfert sur substrat (par exemple des traces de persulfate d'ammonium, de PMMA ou de cuivre) ou un effet d'interface entre le substrat de  $\text{BaF}_2$  et le graphène ou même des impuretés de croissance (par exemple du  $\text{SiO}_2$ ) décrites dans la section 3.3.

Cependant, pour ce qui est d'une bicouche de graphène (figure 5.1b), une bande apparaît à  $\sim 1575 \text{ cm}^{-1}$ , identifiée avec une flèche, après le dopage à 1 mM de DDQ. Après un trempage de l'échantillon de graphène dans l'hydrazine pour moduler le niveau de Fermi vers la neutralité, soit un dédopage, cette bande disparaît, mais réapparaît après un dopage à 1 mM de DDQ, montrant donc la réversibilité du dopage. Il est d'ailleurs intéressant de remarquer que cette bande est caractéristique d'un profil de résonance Fano pour les bicouches de graphène.

Cette même observation peut être faite pour du graphène monocouche qui serait transféré en sandwich par-dessus un autre graphène monocouche sur substrat de  $\text{BaF}_2$ . En effet, en analysant un échantillon de graphène avec des bicouches artificielles, après les transferts successifs de deux monocouches une par-dessus l'autre comme décrit dans la section 5.1.2, nous voyons toujours cette bande à  $\sim 1575 \text{ cm}^{-1}$ , mais avec une intensité plus faible, ce qui montre qu'un empilement de structure électronique par l'empilement des monocouches peut tout de même avoir une influence observable en spectroscopie infrarouge (figure 5.1c). De plus, la large bande entre  $\sim 1040$  et  $\sim 1275 \text{ cm}^{-1}$  due à l'interface  $\text{BaF}_2$ -graphène ou aux impuretés de croissance ou de transfert reste présente dans ce spectre.

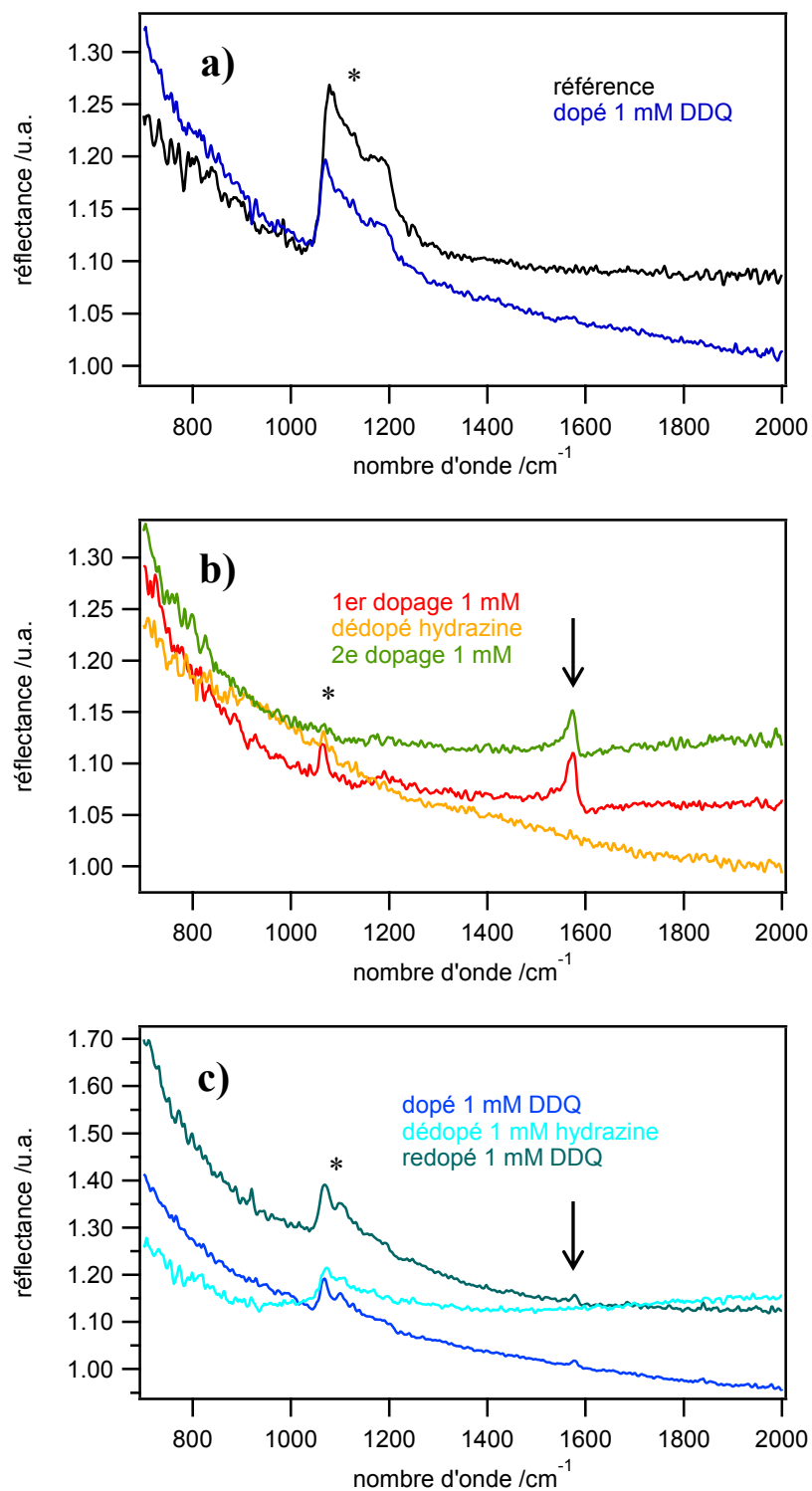


Figure 5.1 : a) Spectre infrarouge d'une monocouche de graphène avant et après dopage; b) Spectre infrarouge d'une bicouche native de graphène et; c) d'une bicouche « artificielle ».

### 5.2.1 Explication du mécanisme d'apparition des bandes infrarouges des bicouches de graphène

Ces bandes de bicouches de graphène sont attendues dans le cadre de la théorie du phonon chargé et de l'effet Fano dont les détails sont présentés dans les études de Cappulietti et coll. [147] [152]. Tout d'abord, la résonnance de Fano provient d'une interférence causée par deux processus de diffusion, un se trouvant dans le continuum et l'autre dû à une excitation d'un état discret et dépend de la force de couplage entre ces deux processus. Proche d'une résonnance, la fonction d'onde du continuum est déphasée de  $\pi$  dans l'intervalle d'énergies  $\sim |V_E|^2$ , ce qui crée un profil asymétrique dans la densité optique proche de la résonnance (où  $V_E$  est la matrice des éléments de couplage électron-phonon). Le spectre de réflectance qui dépend de la conductivité optique suit alors la relation suivante :

$$\sigma(\omega) = \frac{a(q + \xi)^2}{1 + \xi^2}, \quad (22)$$

où  $\sigma(\omega)$  est la conductivité optique,  $a$  est un paramètre d'ajustement,  $q$  est le paramètre Fano qui définit l'allure de la bande et  $\xi$  est le paramètre d'énergie qui suit la relation suivante :

$$\xi = 2(E - E_0)/\Gamma, \quad (23)$$

où  $E$  est l'énergie des photons,  $E_0$  est l'énergie effective « mixte » des états discrets qui a subi un décalage  $F(E)$  par rapport à la position réelle des états discrets  $E_\phi$  et  $\Gamma = 2\pi|V_E|^2$  est la largeur de la bande pour des états discrets où  $V_E$  est la matrice des éléments de couplage [153].

Dans le cas des bicouches de graphène, il y a deux modes optiques dans le plan graphitique : le mode antisymétrique  $E_u$  observable en infrarouge et le mode symétrique  $E_g$  observable en Raman. Si les deux couches de graphène n'ont aucune interaction entre elles, les atomes sont exactement équivalents et il n'y a pas de mode  $E_u$ , car il n'y a pas de dipôle induit. Cependant, le dopage entre les deux couches vient apporter une certaine inéquivalence entre les atomes, ce qui fait qu'il y a bien un dipôle électrique. Ainsi, cela signifie que le spectre infrarouge des phonons dépend fortement du niveau de Fermi du graphène. Cet effet est expliqué par la théorie du phonon chargé où l'activité du phonon peut être déclenchée par

le couplage d'un mode de la maille  $v$  avec une excitation particule-trou optiquement permise [148].

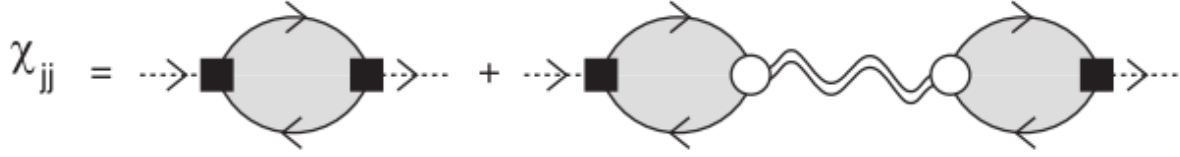


Figure 5.2 : Schéma représentant un diagramme de Feynmann de contributions à la fonction de réponse courant-courant pour des ordres inférieurs (à gauche) et dans le cadre de l'effet du phonon chargé (à droite). Les lignes pleines et courbées représentent respectivement les propagateurs d'électrons et de phonons, les cercles blancs représentent les opérateurs de la diffusion électron-phonon et les carrés noirs représentent les opérateurs de courant qui couplent les photons (en pointillé) aux excitations électrons-trous. Reproduit avec la permission de l'American Physical Society : Physical Review B (Cappelluti, Benfatto, Manzardo et Kuzmenko [152]), © 2012.

De la même manière que présenté pour la contribution de la conductivité optique due aux défauts, cette théorie du phonon chargé peut être comprise en utilisant l'approche de Kubo où la conductivité optique  $\sigma(\omega)$  est proportionnelle à  $-\chi_{jj}(\omega)/i\hbar\omega$ . La fonction de réponse courant-courant  $\chi_{jj}(\omega)$  peut être séparée en deux contributions : les excitations électroniques, qui donnent naissance au signal de fond électronique, et les excitations électron-trou causé par des interactions électrons-phonons (illustré dans la figure 5.2 dans un diagramme de Feynmann).

En pratique, cette théorie des phonons chargés pour le graphène est très similaire aux nanotubes de carbone dont l'étude infrarouge a été effectuée par Lapointe et coll. [153]. Dans leur cas, le paramètre Fano est défini de la façon suivante :

$$q = \frac{\mu_\phi + \int dE' V_{E'} \mu_{E'} / (E - E')}{\pi V_E \mu_E}, \quad (24)$$

où  $\mu_\phi$  est le moment de transition pour les états discrets et  $\mu_E$  est le moment de transition pour le continuum. À partir des équations 22, 23 et 24 combinés, nous nous rendons compte que  $\Gamma$  dépend largement des interactions électrons-phonons et que le paramètre  $1/2\pi q^2$  varie selon

le niveau de dopage provenant des molécules chimiques. Ainsi pour le graphène, l'équation présentée ci-dessus explique que le mode  $E_u$  est actif lorsque les atomes possèdent un moment dipolaire et qu'une fois le graphène avec bicouches est dopé, ce phonon est influencé par le nombre de porteurs de charges de sorte que le moment dipolaire et l'activité infrarouge augmentent.

Ainsi, la théorie phonon chargé appliqué au graphène bicouche fait en sorte que le mode  $E_u$  apparaît au spectre infrarouge sous forme équivalente à la résonnance Fano, tel que nous le voyons sur nos spectres de bicouches dopés avec DDQ. On peut également observer que ce phénomène s'applique partiellement pour une monocouche déposée sur une autre monocouche, mais se manifeste avec une plus petite intensité, car l'interaction entre ces bicouches dites « artificielles » est beaucoup moins importante que celle entre les bicouches natives. De plus, la bande des impuretés laissées après le transfert montre que ces derniers peuvent parasiter ces interactions entre les couches.

### 5.3 Étude infrarouge du graphène fonctionnalisé

D'un autre côté, nous allons tenter d'observer des bandes du graphène monocouche fonctionnalisé. Il s'agit d'une étude réalisée en parallèle avec l'étude de l'activité infrarouge des nanotubes de carbone de Lapointe et coll. [153], où la fonctionnalisation de ceux-ci fait apparaître également des bandes dans la région du moyen infrarouge.

Expérimentalement, après le greffage de motifs iodophényles sur un échantillon de graphène monocouche (obtenu de l'institut NÉEL, Grenoble, France) (voir protocole dans section 5.1.1), nous avons transféré celui-ci sur un substrat de  $BaF_2$  (voir protocole dans section 5.1.2) pour obtenir un spectre infrarouge. Après la réaction, le graphène est laissé à un niveau de Fermi mal défini dû aux variations laissées par les défauts et les greffons. Il est alors important de moduler celui-ci de manière chimique, par exemple avec le 2,3-diachloro-5,6-dicyano-1,40-benzoquinone (DDQ) pour un dopage de type p ou l'hydrazine pour un dopage de type n (section 5.1.3).

Nous avons d'abord déterminé par spectroscopie Raman qu'il y a bien une apparition d'une très haute bande D, ce qui confirme qu'il y a bel et bien des défauts qui sont apparus sur le graphène après le greffage. De plus, l'analyse XPS a permis de calculer une densité de greffage de 2 iodophényles pour 100 atomes de carbone, ce qui prouve que le graphène est bel et bien fonctionnalisé.

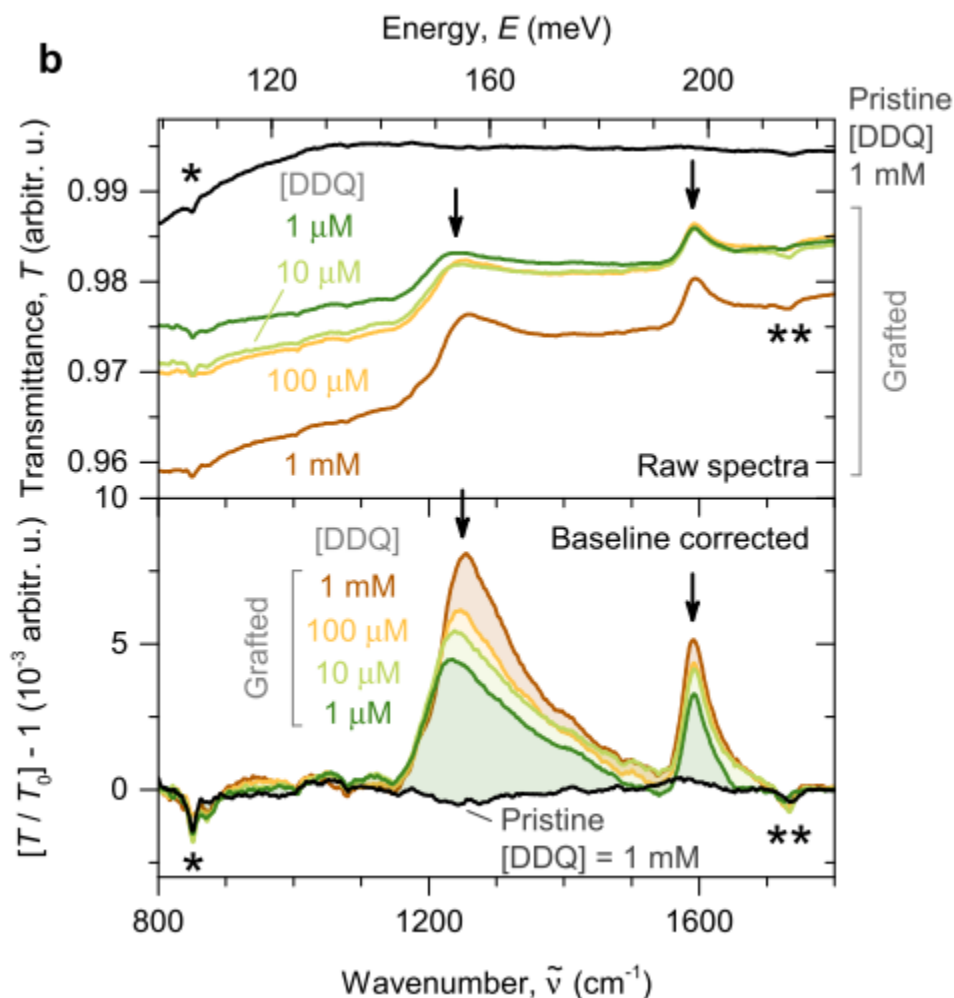


Figure 5.3 : Spectre infrarouge du graphène monocouche non fonctionnalisé (pristine) et greffé avec des motifs iodophényles sur BaF<sub>2</sub> et dopés à plusieurs concentrations de DDQ. Le spectre présenté en dessous représente le spectre brut du dessus avec une correction de ligne de base.

Les spectres infrarouges présentés à la figure 5.3 du graphène monocouche non fonctionnalisé ne montrent aucune bande caractéristique du graphène, et cela même après le

dopage chimique au DDQ ou à l'hydrazine, à part une bande parasite à  $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$  (notée sur la figure 4.18 par \*) et une bande à  $\sim 1720 \text{ cm}^{-1}$  correspondants aux groupements carbonyles (notée sur la figure 4.18 par \*\*). Dans le cas du graphène fonctionnalisé, nous observons clairement une bande apparaît à  $\sim 1250 \text{ cm}^{-1}$  et à  $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ . La largeur des bandes est évaluée respectivement à  $120 \text{ cm}^{-1}$  et à  $45 \text{ cm}^{-1}$  en supposant que ces bandes ont un profil de résonnance Fano. De plus, nous observons que l'intensité de ces deux bandes est modulée avec la concentration de dopant, car plus celui-ci est concentré, plus les bandes deviennent grandes. Cela prouve donc que le signal est dépendant du nombre de porteurs de charge, comme expliquée dans la section 2.1. Cependant, il est important de noter le fait que ces bandes observées ont une transmittance plus élevée, ce qui est en contradiction avec ce qui serait attendu, comme pour les nanotubes [153], car en temps normal les résonnances de phonons absorbent la lumière, donc il aurait fallu observer moins de transmittance.

### 5.3.1 Explication du mécanisme d'apparition des bandes infrarouges du graphène fonctionnalisé

Le mécanisme proposé a été développé en collaboration Bruno Rousseau et Michel Côté du département de physique de l'Université de Montréal et sera expliqué en de grandes lignes dans cette section.

Le mécanisme simplifié de l'apparition de ces pics peut être perçu comme une extension du modèle de Drude. Celui-ci stipule que les électrons sont considérés comme des particules classiques se trouvant dans un système confiné pouvant effectuer un mouvement d'ensemble lorsque le système est soumis à un champ électromagnétique et qui peuvent être freinées par des collisions. Dans le graphène, ces électrons peuvent subir une interaction avec les phonons, ce qui modifie la conductivité optique  $\sigma$  de façon à ce qu'il y ait conservation d'énergie et momentum. Ainsi, nous obtenons l'équation suivante décrivant la conductivité de Drude :

$$\text{Re}[\sigma(\omega)] \simeq \sigma_0 \frac{(2\Gamma)^2}{(2\Gamma)^2 + (\hbar\omega)^2} + \Delta\sigma(\omega), \quad (25)$$

où  $\sigma_0$  est la conductivité statique de Drude et  $2\Gamma$  est la largeur du pic de Drude et l'équation suivante décrivant l'interférence due aux diffusions électrons-phonon :

$$\frac{\Delta\sigma(\omega)}{\sigma_0} \propto \frac{m}{M} \text{Im} \left[ \frac{(2\Gamma)^3}{(\hbar\omega + 2i\Gamma)^2} \mathcal{D}_{ph}(\omega) \right], \quad (26)$$

où  $m/M$  est le ratio masse électronique sur masse ionique et  $\mathcal{D}_{ph}(\omega)$  est la fonction de Green du phonon. Ainsi, ce modèle simplifié explique bien qu'à  $\hbar\omega > 2\Gamma$ , il y a des antirésonances asymétriques vers de plus grandes énergies et centrées à la fréquence du phonon.

Cependant, ce modèle simplifié ne tient pas compte de la nature quantique des électrons et des phonons et ne prend pas en considération les règles de sélection et dispersion des bandes du graphène. D'un point de vue mécanique quantique, la conductivité optique  $\sigma(\omega)$  peut être décrite par la formule de Kubo, décrivant une fonction de réponse courant-courant lorsque le système subit une perturbation, telle que des interactions électron-phonon. Ces phénomènes peuvent être illustrés sur un diagramme de Feynmann (figure 5.4) où les photons (en pointillé) entrent en interaction avec les électrons du graphène, la boucle représentant la fonction de réponse courant-courant. Ainsi, la conductivité optique est perturbée.

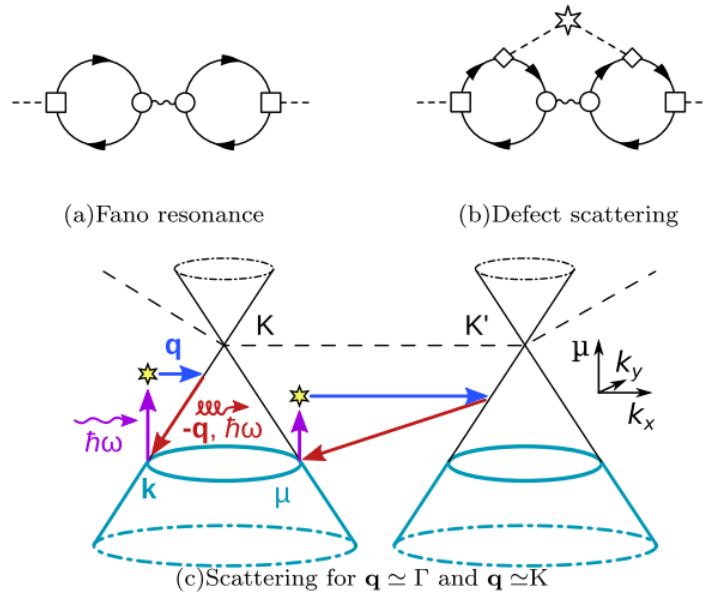


Figure 5.4 : a et b) Diagramme de Feynmann illustrant les contributions à la fonction de réponse courant-courant, a) pour des bicouches de graphène, résultant une résonance de Fano, et b) pour une



diffusion due à l'interaction phonon-défaut. c) Schéma des mécanismes intra- et interbande de diffusion due aux défauts pour un niveau de Fermi  $k$ .

Pour le graphène monocouche, l'apparition des bandes est expliquée par le fait que l'apparition de défauts par la fonctionnalisation brise les règles de sélection optique en créant un nouveau centre de diffusion possible qui peut changer la conservation de la quantité de mouvement, faisant en sorte qu'il peut y avoir un couplage des phonons en dehors du point  $\Gamma$  avec les excitations électroniques tel qu'illustré dans la figure 5.4b. Schématiquement, on peut illustrer ce phénomène par l'absorption d'un photon (ligne ondulée) jusqu'à un état virtuel excité, suivi d'une collision élastique avec un défaut (étoile) et un retour vers la bande électronique du graphène, processus possiblement intravallée ou intervallée (figure 5.4c).

À partir de cette visualisation, il est possible de créer un modèle d'apparition de ces bandes infrarouges du graphène monocouche après fonctionnalisation (voir ANNEXE pour explication brève du modèle). Il est déterminé dans celui-ci que la conductivité optique augmente de façon linéaire en fonction de la densité des défauts causés par la fonctionnalisation. De plus, la fonction de réponse change grandement avec la densité de charge qui est modifiée lorsque le graphène est dopé avec des molécules chimiques réductrices ou oxydantes, ou par effet de champ, tel que décrit précédemment.

À partir de ce modèle proposé, la contribution à la conductivité optique est simulée avec des approximations d'interactions fortes à plusieurs valeurs de potentiel chimique pour une densité de greffage de 2%. On obtient ainsi des spectres présentés à la figure 5.5. Nous observons sur celle-ci que le modèle reproduit avec exactitude la position et l'asymétrie des bandes observées en infrarouge du graphène fonctionnalisé expérimentalement dopé chimiquement avec 1 mM de DDQ en plus d'avoir une amplitude similaire, démontrant ainsi la vraisemblance du modèle proposé dans cette étude.

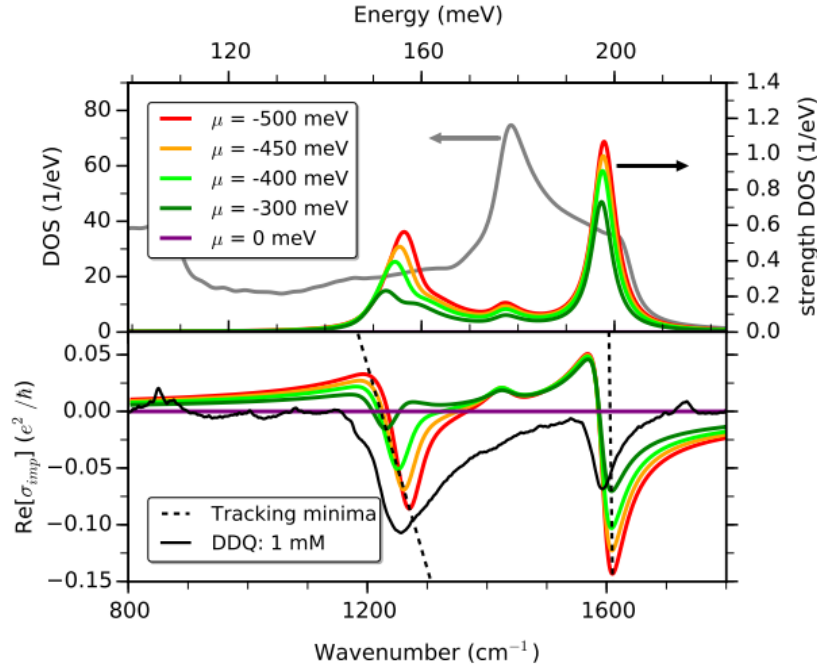


Figure 5.5 : Simulation du modèle proposé à plusieurs potentiels chimiques de dopage du graphène contenant des défauts.

Ainsi, ce modèle indique qu'il est possible d'activer les bandes du graphène monocouche en infrarouge alors que la théorie stipule qu'il n'est pas possible de les voir. En effet, l'induction de défauts a pour conséquence l'apparition d'un nouveau centre de diffusion, faisant en sorte qu'il est possible d'avoir une certaine interaction électron-phonon-défauts qui serait dépendant de l'énergie des électrons, modulable par dopage. On prouve également qu'on obtient des fenêtres de transmittance dû à un effet d'interférence entre les électrons et les degrés de liberté du phonon en créant un modèle théorique prédisant bien ces observations expérimentales en utilisant la formule du Kubo et les méthodes de mécanique quantique. Cette compréhension des mécanismes d'apparitions des bandes du graphène en infrarouge démontre le potentiel d'application de la spectroscopie infrarouge comme outil de détection des défauts de surface et du potentiel chimique du graphène.

### 5.3.2 Influence du désordre dans sur la conductivité optique des bicouches de graphène

Pour tenter de faire un lien entre l'effet du désordre ou l'influence des bicouches dans l'activité infrarouge du graphène, nous allons tenter de combiner ces deux théories en étudiant l'influence des désordres sur la conductivité optique des bicouches de graphène. Dans ce cas-ci, le modèle du phonon chargé des bicouches de graphène entrerait en compétition avec le modèle du nouveau centre de diffusion induit par la présence de défauts. Pour ce faire, nous allons comparer un échantillon de graphène bicouche non fonctionnalisée avec un échantillon fonctionnalisé aux greffons iodophényles transférés sur  $\text{CaF}_2$ .

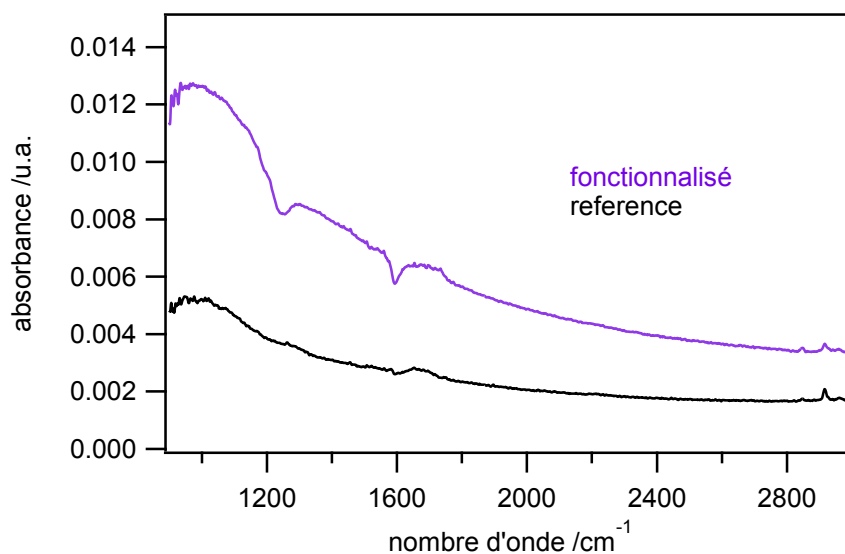


Figure 5.6 : Spectre infrarouge d'échantillon de graphène contenant des bicouches fonctionnalisé et transféré sur  $\text{CaF}_2$

On remarque dans la figure 5.6 que le désordre a un effet majeur sur la conductivité optique du graphène. En effet, on observe que pour le graphène brut, il n'y a qu'une petite antirésonance qui apparaît à  $\sim 1575 \text{ cm}^{-1}$ , alors que pour le graphène fonctionnalisé, on observe d'intenses fenêtres de transparence à  $1230$  et  $1580 \text{ cm}^{-1}$ , qui coïncide également avec la montée du signal de fond vers les basses énergies qui est attribuable aux excitations collectives de nature électronique. De plus, on remarque que le signal de fond pour l'échantillon fonctionnalisé est plus élevé que l'échantillon brut. Ceci est dû au fait que le

temps de relaxation est plus petit dans le modèle de Drude, ce qui élargit le signal provenant des transitions intrabandes. Ce résultat démontre donc que ce sont les désordres sur la surface du graphène qui jouent un rôle beaucoup plus important que l'influence des bicouches sur les propriétés optiques du graphène en infrarouge et que leur influence est plus grande que le couplage exclusif avec les transitions interbandes.

## 5.4 Conclusion

Pour conclure, nous avons des bandes caractéristiques du graphène en spectroscopie infrarouge aux emplacements de bicouches. Il s'agit d'une bande caractéristique d'un pic de Fano situé aux alentours de  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Le mécanisme d'apparition de celle-ci est expliqué par a théorie du phonon chargé : en effectuant un dopage chimique du graphène avec des bicouches, un dipôle est induit qui modifie la fonction de réponse courant-courant, ce qui active le mode  $E_u$  en infrarouge et fait apparaître la bande du graphène en spectroscopie infrarouge. Cette mesure est possible autant sur des bicouches natives obtenues après la croissance que sur des bicouches artificielles déposées après transferts successifs.

D'un autre côté, nous avons caractérisé les défauts induits par la fonctionnalisation en infrarouge et observons deux bandes du graphène. Nous proposons un modèle théorique d'interaction électron-phonon-défauts qui suggère un mécanisme d'apparition des bandes avec les défauts, à cause de l'apparition d'un centre de diffusion, créé par les défauts, qui modifie la fonction de réponse courant-courant. Il est par contre intéressant de constater qu'après fonctionnalisation de ces bicouches que le désordre joue un rôle plus important dans l'apparition des bandes du graphène que la contribution des bicouches, ce qui fait que ce mécanisme d'interaction des bicouches peut être remis en question.

Ainsi, nous réussissons à montrer la versatilité de la spectroscopie infrarouge pour l'étude des propriétés optiques du graphène, notamment très utile pour l'étude du niveau de dopage, car l'allure de la bande du graphène dépend fortement de l'environnement électronique, comme nous le démontrons pour les bicouches et la monocouche fonctionnalisée.

## **Chapitre 6 : Synthèse et conclusions**

### **6.1 Rappel de la problématique et objectifs de recherche**

La maîtrise de la croissance du graphène pour une production à plus grande échelle et la compréhension des nombreuses propriétés extraordinaires du matériau sont des étapes importantes à franchir pour pouvoir assister à l'application du graphène dans les différents domaines d'intérêt tels que l'électronique flexible transparente, la conservation d'énergie, les supercondensateurs, etc.

La croissance CVD est le choix idéal pour une production industrielle du graphène, mais certains paramètres de croissance restent incompris et le graphène obtenu est rarement exclusivement monocouche et contient beaucoup de défauts de structure. De plus, la croissance de bicouches, utiles pour l'obtention d'une bande interdite nécessaire dans le domaine des supraconducteurs, n'est pas encore maîtrisée, car la taille des bicouches varie encore d'une croissance à l'autre. Il est donc important, dans le cadre de cette maîtrise, de réussir à comprendre la cinétique de croissance du graphène pour réussir à bien contrôler les paramètres qui permettent l'obtention de graphène monocouche avec peu de défauts de structure, en plus de réussir à obtenir des îlots de bicouches et bien comprendre la cinétique de croissance de ceux-ci.

De plus, la fonctionnalisation est un bon outil pour comprendre les propriétés chimiques et physiques du graphène, car ce type de réaction de surface permet un certain contrôle des propriétés électroniques du graphène, en plus de permettre la dispersion de celui-ci dans plusieurs solvants organiques par l'ajout de certains groupements fonctionnels. Également, certaines molécules greffées sur la surface du graphène peuvent conférer au graphène des fonctions intéressantes telles que la biodétection ou ceux-ci peuvent permettre la croissance d'une brosse de polymère permettant l'obtention d'un nanocomposite ultrarésistant et dont les propriétés de celui-ci combinent ceux du graphène et du polymère. Cependant, la fonctionnalisation dépend fortement des propriétés électroniques du graphène, car si la densité électronique de celui-ci n'est pas suffisante, la réaction ne peut être effectuée. C'est

principalement à cause de cette raison que cette réaction chimique est peu employée sur le graphène obtenu par croissance CVD. Ainsi, il est important de bien comprendre les paramètres favorisant la fonctionnalisation du graphène et de réussir à contrôler le taux de greffage pour développer un protocole efficace et versatile de fonctionnalisation. Également, nous nous intéressons aux propriétés physiques du graphène une fois fonctionnalisé, plus particulièrement les propriétés optiques observables à la spectroscopie infrarouge, un outil peu utilisé pour caractériser le graphène.

En dernier lieu, les propriétés chimiques bicouches obtenues à la croissance CVD vont être étudiées en effectuant la fonctionnalisation sur ceux-ci et en observant la différence de réactivité chimique comparée au graphène monocouche. De plus, certaines propriétés optiques caractéristiques aux bicouches de graphène vont être analysées à la spectroscopie Raman et à la spectroscopie infrarouge.

## **6.2 Synthèse des résultats obtenus**

La croissance CVD de graphène monocouche a été effectuée avec les paramètres précédemment utilisés dans notre groupe de recherche. Les échantillons obtenus sont observés à la microscopie électronique à balayage (MEB) et nous observons une monocouche complète avec aucune gravure et très peu de bicouches (moins que 10%). Ainsi, nous concluons que la croissance est autolimitante et que celle-ci est terminée lorsque toute la surface de cuivre, utilisée comme substrat catalyseur, est recouverte de graphène et que le méthane n'a plus de sites de décomposition pour devenir du graphène, tel que les précédentes études de notre groupe l'ont confirmé.

Ces paramètres sont pris en compte pour la croissance contrôlée de bicouches. Nous observons l'apparition de ceux-ci lorsque le méthane est présent durant le refroidissement de l'appareillage de croissance CVD. De plus, nous remarquons qu'à un débit plus élevé de méthane et pour un temps de refroidissement plus long, les îlots de bicouches sont plus larges, comparé à un refroidissement plus court. Ceci est dû au fait que le coefficient d'expansion thermique du graphène est négatif, alors que celui du cuivre est positif. Par conséquent, le

graphène s'étend durant le refroidissement alors que le cuivre se rétrécit, faisant en sorte que des bulles de vides se forment, créant ainsi des sites libres de nucléation sur le cuivre, car le méthane peut pénétrer sous la monocouche à travers une cassure, confirmant ainsi une croissance de bicouche en dessous de la monocouche de manière d'un « inverted wedding cake ». De plus, nous nous rendons compte que pour deux temps différents de refroidissement, nous avons un même taux de recouvrement de bicouches sur la surface et que pour un refroidissement lent, il y a moins de bicouches. Ceci est dû au fait que le refroidissement rapide fait en sorte qu'il y a plus de sites libres de nucléation à cause d'une baisse brusque de température. Dans le cas d'un refroidissement lent, le temps de croissance de bicouches est plus long, donc il y a une plus grande dose de méthane faisant en sorte que les bicouches sont de plus grandes tailles.

L'imagerie Raman s'est avérée un outil de prédilection dans l'étude de croissance de bicouches, car on pouvait facilement distinguer les bicouches de la monocouche par la différence de spectre. De plus, nous observons que lorsque le graphène est non commensuré et que la bicouche est placée à un certain angle critique à la monocouche, il peut y avoir une résonance due à une modification des propriétés électroniques du graphène par l'empilement des structures électroniques des deux couches. Cela a pour conséquence une bande G de très haute intensité par rapport à une monocouche ou une bicouche normale.

Pour ce qui est de la fonctionnalisation, nous observons qu'il est très difficile de fonctionnaliser le graphène une fois que celui-ci est transféré sur substrat de  $\text{SiO}_2$ , car le couple rédox  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  présent sur la couche d'oxyde de ce dernier dope le graphène de sorte que le niveau de Fermi de celui-ci soit plus bas dans la bande de valence faisant en sorte que le graphène ne peut réagir avec les orbitales libres des molécules de fonctionnalisation. Pour pouvoir faciliter cette réaction, il est possible de fournir des électrons au graphène, par exemple par dopage chimique avec de l'hydrazine. De cette façon, nous observons qu'il y a une hausse du nombre de défauts, détectés par spectroscopie Raman, prouvant qu'il y a bien de la fonctionnalisation. Dans la même optique, il est possible de fonctionnaliser le graphène par le biais d'une cellule électrochimique, avec lequel plusieurs cycles voltampérométriques sont effectués où nous pouvons observer le potentiel de réduction du sel de diazonium, ou

simplement par l'application d'un potentiel fixe pour fournir au graphène les électrons nécessaires pour l'électrogreffage.

Également, nous avons prouvé qu'il est plus facile de fonctionnaliser le graphène lorsque celui-ci est sur le cuivre après la croissance, de sorte que le métal n'influence pas les propriétés électroniques du matériau. À des concentrations différentes, nous observons qu'il y a une certaine modulation du nombre de défauts en fonction du temps et qu'à un certain rapport D/G, nous atteignons un maximum de défauts. Cependant, des mesures XPS démontrent qu'à une concentration plus élevée, il y a toujours une hausse du nombre de greffons. Cette divergence de résultats est expliquée soit par la sensibilité de la spectroscopie Raman aux défauts, soit par l'attaque des radicaux phényles sur les greffons.

Pour ce qui est des bicouches, nous remarquons que la fonctionnalisation est plus difficile sur ceux-ci, car la barrière réactionnelle énergétique à franchir est plus grande sur les bicouches que sur la monocouche à cause de l'empilement  $\pi$  qui fait que le carbone  $sp^2$  est plus difficile à se faire attaquer et devenir  $sp^3$ . Cela est clairement observable sur les spectres Raman où sur les bicouches nous observons un plus petit rapport D/G que sur la monocouche.

Pour ce qui est de l'étude des propriétés optiques à la spectroscopie infrarouge, nous observons une bande dans les alentours de  $1600\text{ cm}^{-1}$  pour les bicouches de graphène dopé au DDQ qui n'est pas observé avec le graphène monocouche. Cette apparition de bande est expliquée par la théorie des phonons chargés où le dopage entre deux couches de graphène apporte une certaine inéquivalence des atomes qui fait en sorte que la fonction de réponse courant-courant est modifiée de manière à ce qu'on voie une bande apparaître sous forme d'une résonance Fano, provenant des excitations électroniques et de l'excitation électrons-trous causés par l'interaction électron-phonon. Il est intéressant cependant de comparer cette théorie des phonons chargés avec la théorie des défauts et remarquer que les spectres infrarouges de bicouches fonctionnalisés semblent suivre la théorie des défauts.

De plus, nous avons observé l'apparition de certaines bandes du graphène en spectroscopie infrarouge lorsque celui-ci est fonctionnalisé et dopé à de certaines concentrations de DDQ. Ceux-ci sont dus à un couplage électron-phonon où l'apparition de défauts fait en sorte qu'il y a une modification de la fonction de réponse courant-courant de



façon à ce que la conductivité optique soit modifiée de sorte qu'on puisse observer des bandes centrées à des modes phonons autour de  $1250\text{ cm}^{-1}$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$ .

### 6.3 Travaux futurs

Pour la croissance CVD de monocouche de graphène, il serait intéressant de tenter d'obtenir de plus grande surface de graphène, tel que précédemment décrit dans certaines études de croissance. Par exemple, un système de roulement aurait pu être utilisé de sorte qu'une plus large surface de cuivre puisse entrer dans l'appareillage de croissance CVD. De plus, il est toujours possible de modifier ce dernier de sorte à minimiser les contraintes de l'appareil pour pouvoir effectuer une croissance contrôlée de monocouche pour des temps encore plus courts que 10 minutes. En effet, le simple ajout d'une pompe à diffusion a pu accélérer la croissance pour que celle-ci soit plus courte qu'une minute.

Pour la croissance des îlots de bicouches, il aurait fallu confirmer l'hypothèse que la bicouche croît en dessous de la monocouche. Pour ce faire, il est possible d'effectuer une étude plus précise sur la cinétique de croissance des bicouches où le méthane introduit pendant le refroidissement peut être remplacé par du méthane  $\text{C}^{13}$  pour que la bicouche formée soit majoritairement composée de  $\text{C}^{13}$ . Si l'échantillon de graphène bicouche se fait fonctionnaliser de manière chimique, la bande D du graphène fonctionnalisé aurait eu un décalage caractéristique du  $\text{C}^{13}$  si la bicouche se trouve au-dessus de la monocouche [154]. Dans le cas contraire, si la bicouche se trouve au-dessous de la monocouche, comme proposé par notre mécanisme, il n'y aurait pas eu de décalage de la bande D. Également, il aurait fallu confirmer le modèle proposé de croissance des bicouches durant l'étape de refroidissement, par exemple en employant un taux de refroidissement plus lent, un débit de méthane plus élevé ou effectuer une analyse in situ de la croissance, par exemple par microscopie électronique à faible énergie (LEEM).

La fonctionnalisation sur le cuivre est une approche facile, efficace et versatile pour greffer des molécules sur la surface du graphène, mais cette réaction n'est pas encore comprise à 100%. Il aurait fallu effectuer plus d'expériences pour confirmer le mécanisme de

fonctionnalisation. Une expérience à tenter qui a été effectuée dans d'autres études et de fonctionnaliser le graphène avec des groupements aromatiques dont les positions *meta* sont encombrés (par exemple des substituants *tert*-butyl) [139]. Il aurait été également pertinent d'utiliser la microscopie électronique à transmission ou à effet tunnel pour observer les défauts de surface et connaître le recouvrement de surface des greffons ou utiliser la microscopie à force atomique pour observer les agrégats si réellement les molécules peuvent attaquer les greffons. De plus, une panoplie d'analyses aurait pu être effectuée pour mieux comprendre cette fonctionnalisation telle que l'analyse thermogravimétrique ou l'analyse de surface après le traitement thermique des échantillons fonctionnalisés.

Pour l'étude des propriétés optiques du graphène, il serait intéressant d'effectuer des analyses supplémentaires à la spectroscopie infrarouge pour confirmer la théorie proposée des défauts induits par la fonctionnalisation qui modifie la conductivité optique. Par exemple, il aurait été intéressant d'effectuer le greffage de molécules sur une plus vaste gamme de concentrations différentes sur la monocouche de graphène. De plus, il serait également intéressant de combiner l'étude des bandes des bicouches ou de monocouche fonctionnalisé avec des plasmons de surface, car des études précédentes démontrent qu'en transférant le graphène sur des substrats avec motifs à répétition, les bandes infrarouges du graphène sont amplifiées [155].

## Bibliographie

- [1] A. Geim et K. Novoselov, «The Rise of Graphene», *Nature Materials*, vol. 6, pp. 183-191, 2007.
- [2] P. Wallace, «The band theory of graphite», *Physical Review*, vol. 71, pp. 622-634, 1947.
- [3] J. McClure, «Diamagnetism of graphite», *Physical Review*, vol. 104, pp. 666-671, 1956.
- [4] J. Slonczewski et P. Weiss, «Band structure of graphite», *Physical Review*, vol. 109, pp. 272-279, 1958.
- [5] R. Peierls, «Quelques propriétés typiques des corps solides», *Annales de l'institut Henri Poincaré*, vol. 5, pp. 177-222, 1935.
- [6] L. Landau, «Zur Theorie der phasenumwandlungen II», *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion*, vol. 11, pp. 26-35, 1937.
- [7] N. Mermin, «Crystalline Order in Two Dimensions», *Physical Review*, vol. 176, pp. 250-254, 1968.
- [8] S. Stankovich, D. Dikin, G. Dommett, K. Koflhaas, E. Zimney, E. Stach, R. Piner, S. Nguyen et R. Ruoff, «Graphene-based composite materials», *Nature*, vol. 442, pp. 282-286, 2006.
- [9] K. Novoselov, A. Geim, S. Morozov, D. Jiang, S. Dubonos, I. Grigorieva and A. Firsov, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science*, vol. 306, pp. 666-669, 2004.
- [10] R. Munoz et C. Gomez-Aleixandre, «Review of CVD Synthesis of Graphene», *Chemical Vapor Deposition*, vol. 19, pp. 297-322, 2013.
- [11] W. Strupinski, K. Grodecki, A. Wyszomolek, R. Stepniewski, T. Szkopek, P. Gaskell, A. Grüneis, D. Haberer, R. Bozek, J. Krupka et J. Baranowski, «Graphene Epitaxy by Chemical Vapor Deposition on SiC», *Nano Letters*, vol. 11, pp. 1786-1791, 2011.
- [12] A. Castro Neto, F. Guinea, N. Peres, K. Novoselov et A. Geim, «The electronic

- properties of graphene», *Reviews of Modern Physics*, vol. 81, pp. 109-162, 2009.
- [13] I. Frank, D. Tanenbaum, A. van der Zande et P. McEuen, «Mechanical properties of suspended graphene sheets», *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 25, pp. 2558-2561, 2007.
  - [14] X. Wang, L. Zhi et K. Müllen, «Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells», *Nano Letters*, vol. 8, pp. 323-327, 2008.
  - [15] A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao et L. C.N., «Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene», *Nano Letters*, vol. 8, pp. 902-907, 2008.
  - [16] G. Eda, G. Fanchini et M. Chhowalla, «Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material», *Nature Nanotechnology*, vol. 3, pp. 270-274, 2008.
  - [17] M. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An and R. Ruoff, "Graphene-Based Ultracapacitors," *Nano Letters*, vol. 8, pp. 3498-3502, 2008.
  - [18] L. David, R. Bhandavat, G. Kulkarni, S. Pahwa, Z. Zhong and G. Singh, "Synthesis of Graphene Films by Rapid Heating and Quenching at Ambient Pressures and Their Electrochemical Characterization," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 5, pp. 546-552, 2013.
  - [19] J. Chen, M. Ishigami, C. Jang, D. Hines, M. Fuhrer and E. Williams, "Printed Graphene Circuits," *Advanced Materials*, vol. 19, pp. 3623-3627, 2007.
  - [20] F. Schwierz, «Graphene transistors», *Nature Nanotechnology*, vol. 5, pp. 487-496, 2010.
  - [21] E. McCann et M. Koshino, «The electronic properties of bilayer graphene», *Reports on Progress in Physics*, vol. 76, p. 056503, 2013.
  - [22] T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn et E. Rotenberg, «Controlling the Electronic Structure of Bilayer Graphene», *Science*, vol. 313, pp. 951-954, 2006.
  - [23] P. Lauffer, K. Emtsev, R. Graupner, T. Seyller, L. Ley, S. Reshanov et H. Weber, «Atomic and electronic structure of few-layer graphene on SiC(0001) studied with scanning», *Physical Review B*, vol. 77, p. 155426, 2008.

- [24] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. Banerjee, L. Colombo et R. Ruoff, «Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on», *Science*, vol. 3893, pp. 1312-1315, 2009.
- [25] S. Niyogi, E. Bekyarova, J. Hong, S. Khizroev, C. Berger, W. de Heer et R. Haddon, «Covalent Chemistry for Graphene Electronics», *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 2, pp. 2487-2498, 2011.
- [26] E. Bekyarova, S. Sarkar, F. Wang, M. Itkis, I. Kalinina, X. Tian et R. Haddon, «Effect of Covalent Chemistry on the Electronic Structure and Properties of Carbon Nanotubes and Graphene», *Accounts of Chemical Research*, vol. 25, pp. 65-76, 2013.
- [27] V. Georgakilas, M. Otyepka, A. Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, K. Kemp, P. Hobza, R. Zboril et K. Kim, «Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives and Applications», *Chemical Reviews*, vol. 112, pp. 6156-6214, 2012.
- [28] R. Layek et A. Nandi, «A review on synthesis and properties of polymer functionalized graphene», *Polymer*, vol. 54, pp. 5087-5103, 2013.
- [29] F. Koehler, A. Jacobsen, K. Ensslin, C. Stampfer et W. Stark, «Selective Chemical Modification of Graphene Surfaces: Distinction Between Single- and Bilayer Graphene», *Small*, vol. 6, pp. 1125-1130, 2010.
- [30] K. Loh, Q. Bao, P. Ang and J. Yang, "The chemistry of graphene," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, pp. 2277-2289, 2010.
- [31] T. Kuila, S. Bose, A. Mishra, P. Khanra, N. Kim et J. Lee, «Chemical functionalization of graphene and its applications», *Progress in Materials Science*, vol. 57, pp. 1061-1105, 2012.
- [32] S. Niyogi, E. Bekyarova, M. Itkis, H. Zhang, K. Shepperd, J. Hicks, M. Sprinkle, C. Berger, C. Lau, W. deHeer, E. Conrad et R. Haddon, «Spectroscopy of Covalently Functionalized Graphene», *Nano Letters*, vol. 10, pp. 4061-4066, 2010.
- [33] L. Malard, M. Pimenta, G. Dresselhaus et M. Dresselhaus, «Raman spectroscopy in graphene», *Physics Reports*, vol. 473, pp. 51-87, 2009.
- [34] A. Ferrari, «Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon

- coupling, doping and nonadiabatic effects», *Solid State Communications*, vol. 143, pp. 47-57, 2007.
- [35] H. Yang, F. Li, C. Shan, D. Han, Q. Zhang, L. Niu et A. Ivaska, «Covalent functionalization of chemically converted graphene sheets via silane and its reinforcement», *Journal of Materials Chemistry*, vol. 19, pp. 4632-4638, 2009.
- [36] T. Strom, E. Dillon, C. Hamilton et A. Barron, «Nitrene addition to exfoliated graphene: a one-step route to highly functionalized graphene», *Chemical Communications*, vol. 46, pp. 4097-4099, 2010.
- [37] D. Geng, S. Yang, Y. Zhang, J. Yang, J. Liu, R. Li, T.-K. Sham, X. Sun, S. Ye et S. Knights, «Nitrogen doping effects on the structure of graphene», *Applied Surface Science*, vol. 257, pp. 9193-9198, 2011.
- [38] P. Brooksby et A. Downard, «Electrochemical and Atomic Force Microscopy Study of Carbon Surface Modification via Diazonium Reduction in Aqueous and Acetonitrile Solutions», *Langmuir*, vol. 20, pp. 5038-5045, 2004.
- [39] Y. Wang, X. Chen, Y. Zhong, F. Zhu et K. Loh, «Large area, continuous, few-layered graphene as anodes in organic photovoltaic devices», *Applied Physics Letters*, vol. 95, p. 063302, 2009.
- [40] X. An, T. Butler, M. Washington, S. Nayak et S. Kar, «Optical and Sensing Properties of 1-Pyrenecarboxylic Acid-Functionalized Graphene Films Laminated on Polydimethylsiloxane Membranes», *ACS Nano*, vol. 5, pp. 1003-1011, 2011.
- [41] Y. Liang, D. Wu, F. Feng et K. Müllen, «Dispersion of Graphene Sheets in Organic Solvent Supported by Ionic Interactions», *Advanced Materials*, vol. 21, pp. 1679-1683, 2009.
- [42] J. Liu, Y. Li, Y. Li, J. Li et Z. Deng, «Noncovalent DNA decorations of graphene oxide and reduced graphene oxide toward water-soluble metal-carbon hybrid nanostructures via self-assembly», *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, pp. 900-906, 2010.
- [43] Y. Xu, Q. Wu, Y. Sun, H. Bai et G. Shi, «Three-Dimensional Self-Assembly of Graphene Oxide and DNA into Multifunctional Hydrogels», *ACS Nano*, vol. 4, pp. 7358-7362, 2010.

- [44] Z.-M. Cui, L.-Y. Jiang, W.-G. Song et Y.-G. Guo, «High-Yield Gas–Liquid Interfacial Synthesis of Highly Dispersed Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocrystals and Their Application in Lithium-Ion Batteries», *Chemistry of Materials*, vol. 21, pp. 1162-1166, 2009.
- [45] X. Lou, Y. Wang, C. Yuan, J. Lee et L. Archer, «Template-Free Synthesis of SnO<sub>2</sub> Hollow Nanostructures with High Lithium Storage Capacity», *Advanced Materials*, vol. 18, pp. 2325-2329, 2006.
- [46] J. Lee, Y. Pyun, J. Yi, J. Choung et W. Park, «ZnO Nanorod–Graphene Hybrid Architectures for Multifunctional Conductors», *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, pp. 19134-19138, 2009.
- [47] Z. Chen, S. Berciaud, C. Nuckolls, T. Heinz et L. Brus, «Energy Transfer from Individual Semiconductor Nanocrystals to Graphene», *ACS Nano*, vol. 4, pp. 2964-2968, 2010.
- [48] P. Levesque, S. Sabri, C. Aguirre, J. Guillemette, M. Siaj, P. Desjardins, T. Szkopek et R. Martel, «Probing Charge Transfer at Surfaces Using Graphene Transistors», *Nano Letters*, vol. 11, pp. 132-137, 2011.
- [49] J. Parades, S. Villar-Rodil, A. Martinez-Alonso et J. Tascon, «Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents», *Langmuir*, vol. 24, pp. 10560-10564, 2008.
- [50] D. Li, M. Müller, S. Gilje, R. Kaner et G. Wallace, «Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets», *Nature nanotechnology*, vol. 3, pp. 101-105, 2008.
- [51] S. De, P. King, M. Lotya, A. O'Neill, E. Doherty, Y. Hernandez, G. Duesberg et J. Coleman, «Flexible, transparent, conducting films of randomly stacked graphene from surfactant-stabilized, oxide-free graphene dispersions», *Small*, vol. 6, pp. 458-64, 2010.
- [52] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. Blighe, Z. Sun, S. De, I. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. Gun'Ko, J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. Ferrari et J. Coleman, «High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite», *Nature Nanotechnology*, vol. 3, pp. 563-568, 2008.
- [53] T. Ramanathan, A. Abdala, S. Stankovich, D. Dikin, M. Herrera-Alonso, R. Piner, D. Adamson, H. Schniepp, X. Chen, R. Ruoff, S. Nguyen, I. Aksay, R. Prud'homme et L.

- Brinson, «Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites», *Nature Nanotechnology*, vol. 3, pp. 327-331, 2008.
- [54] Y. Xu, Z. Liu, X. Zhang, Y. Wang, J. Tian, Y. Huang, Y. Ma, X. Zhang et C. Yongsheng, «A Graphene Hybrid Material Covalently Functionalized with Porphyrin: Synthesis and Optical Limiting Property», *Advanced Materials*, vol. 21, pp. 1275-1279, 2009.
- [55] Z.-B. Liu, Y.-F. Xu, X.-Y. Zhang, X.-L. Zhang, Y.-S. Chen et J. Tian, «Porphyrin and Fullerene Covalently Functionalized Graphene Hybrid Materials with Large Nonlinear Optical Properties», *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 113, pp. 9681-9686, 2009.
- [56] D. Yoon, Y.-W. Son et H. Cheong, «Negative Thermal Expansion Coefficient of Graphene Measured by Raman Spectroscopy», *Nano Letters*, vol. 11, pp. 3227-3231, 2011.
- [57] W. Bao, F. Miao, Z. Chen, H. Zhang, W. Jang, C. Dames et C. Lau, «Controlled ripple texturing of suspended graphene and ultrathin graphite membranes», *Nature Nanotechnology*, vol. 4, pp. 562-566, 2009.
- [58] W. Gao, L. Alemany, L. Ci et P. Ajayan, «New insights into the structure and reduction of graphite oxide», *Nature Chemistry*, vol. 1, pp. 403-408, 2009.
- [59] W. Cai, R. Piner, F. Stadermann, S. Park, M. Shaibat, Y. Ishii, D. Yang, A. Velamakanni, S. An, M. Stoller, J. An, D. Chen et R. Ruoff, «Synthesis and Solid-State NMR Structural Characterization of <sup>13</sup>C-Labeled Graphite Oxide», *Science*, vol. 321, pp. 1815-1817, 2008.
- [60] Z. Luo, P. Vora, E. Mele, A. Johnson et J. Kikkawa, «Photoluminescence and band gap modulation in graphene oxide», *Applied Physics Letters*, vol. 94, p. 111909, 2009.
- [61] X. Sun, Z. Liu, K. Welsher, J. Robinson, A. Goodwin, S. Zaric et H. Dai, «Nano-Graphene Oxide for Cellular Imaging and Drug Delivery», *Nano Research*, vol. 1, pp. 203-212, 2008.
- [62] Y. Zhou, Q. BAO, L. Tang, Y. Zhong et K. Loh, «Hydrothermal Dehydration for the “Green” Reduction of Exfoliated», *Chemistry of Materials*, vol. 32, pp. 2950-2956, 2009.



- [63] S. Niyogi, E. Bekyarova, M. Itkis, J. McWilliams, M. Hamon et R. Haddon, «Solution Properties of Graphite and Graphene», *Journal of the American Society*, vol. 128, pp. 7720-7721, 2006.
- [64] C. Shan, Y. Huafeng, D. Han, Q. Zhang, A. Ivaska et L. Niu, «Water-Soluble Graphene Covalently Functionalized by Biocompatible Poly-l-lysine», *Langmuir*, vol. 25, pp. 12030-12033, 2009.
- [65] Y. Liu, D. Yu, C. Zeng, Z. Miao et L. Dai, «Biocompatible Graphene Oxide-Based Glucose Biosensors», *Langmuir*, vol. 26, pp. 6158-6160, 2010.
- [66] R. Layek et A. Nandi, «A review on synthesis and properties of polymer functionalized graphene», *Polymer*, vol. 54, pp. 5087-5103, 2013.
- [67] S. Lee, D. Dreyer, J. An, A. Velamakanni, R. Piner, S. Park, Y. Zhu, S. Kim, C. Bielawski et R. Ruoff, «Polymer Brushes via Controlled, Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) from Graphene Oxide», *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 31, pp. 281-288, 2010.
- [68] B. Das, K. Prasad, U. Ramamurty et C. Rao, «Nano-indentation studies on polymer matrix composites reinforced by few-layer graphene», *Nanotechnology*, vol. 20, p. 125705, 2009.
- [69] M. Fang, K. Wang, H. Lu, Y. Yang et S. Nutt, «Covalent polymer functionalization of graphene nanosheets and mechanical properties of composites», *Journal of Materials Chemistry*, vol. 19, pp. 7098-7105, 2009.
- [70] R. Layek, S. Samanta, D. Chatterjee et A. Nandi, «Physical and mechanical properties of poly(methyl methacrylate) -functionalized graphene/poly(vinylidene fluoride) nanocomposites: Piezoelectric  $\beta$  polymorph formation», *Polymer*, vol. 51, pp. 5846-5856, 2010.
- [71] M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson et J. Saveant, «Covalent modification of carbon surfaces by grafting of functionalized aryl radicals produced from electrochemical reduction of diazonium salts», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 114, pp. 5883-5884, 1992.
- [72] J. Kariuki et M. McDermott, «Nucleation and Growth of Functionalized Aryl Films on

- Graphite Electrodes», *Langmuir*, vol. 15, pp. 6534-6540, 1999.
- [73] H. Liu, S. Ryu, Z. Chen, M. Steigerwald, C. Nuckolls et L. Brus, «Photochemical Reactivity of Graphene», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, pp. 17099-17101, 2009.
- [74] G. Schmidt, S. Gallon, S. Esnouf, B. J.-P. et P. Chenevier, «Mechanism of the Coupling of Diazonium to Single-Walled Carbon Nanotubes and Its Consequences», *Chemistry*, vol. 15, pp. 2101-2110, 2009.
- [75] C. Dyke, M. Stewart, F. Maya et J. Tour, «Diazonium-Based Functionalization of Carbon Nanotubes: XPS and GC-MS Analysis and Mechanistic Implications», *Synlett*, vol. 1, pp. 155-160, 2004.
- [76] V. Barone, J. Peralta, J. Uddin et G. Scuseria, «Screened exchange hybrid density-functional study of the work function of pristine and doped single-walled carbon nanotubes», *Journal of Chemical Physics*, vol. 124, p. 024709, 2006.
- [77] D. Jiang, B. Sumpter et S. Dai, «How Do Aryl Groups Attach to a Graphene Sheet?», *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, pp. 23628-23632, 2006.
- [78] J. Lomeda, C. Doyle, D. Kosynkin, W.-F. Hwang et J. Tour, «Diazonium Functionalization of Surfactant-Wrapped Chemically Converted Graphene Sheets», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, pp. 16201-16206, 2008.
- [79] Y. Zhu, A. Higginbotham et J. Tour, «Covalent Functionalization of Surfactant-Wrapped Graphene Nanoribbons», *Chemistry of Materials*, vol. 21, pp. 5284-5291, 2009.
- [80] E. Bekyarova, M. Itkis, P. Ramesh, C. Berger, M. Sprinkle, W. de Heer et R. Haddon, «Chemical Modification of Epitaxial Graphene: Spontaneous Grafting of Aryl Groups», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, pp. 1336-1337, 2009.
- [81] Z. Jin, T. McNicholas, C.-J. Shih, Q. Wang, G. Paulus, A. Hilmer, S. Shimizu et M. Strano, «Click Chemistry on Solution-Dispersed Graphene and Monolayer CVD Graphene», *Chemistry of Materials*, vol. 23, pp. 3362-3370, 2011.
- [82] E. Pembroke, G. Ruan, A. Sinitskii, D. Corley, Z. Yan, Z. Sun et J. Tour, «Effect of anchor and functional groups in functionalized graphene devices», *Nano Research*, vol.

- 6, pp. 138-148, 2013.
- [83] M. Bissett, M. Tsuji et H. Ago, «Mechanical Strain of Chemically Functionalized Chemical Vapor Deposition Grown Graphene», *Journal of Physical Chemistry*, vol. 117, pp. 3152-3159, 2013.
  - [84] L. Gan, D. Zhang et X. Guo, «Electrochemistry: An Efficient Way to Chemically Modify Individual Monolayers of Graphene», *Small*, vol. 8, pp. 1326-1330, 2012.
  - [85] S. Sarkar, E. Bekyarova et R. Haddon, «Chemistry at the Dirac Point: Diels-Alder Reactivity of Graphene», *Accounts of Chemical Research*, vol. 45, pp. 673-682, 2012.
  - [86] D. Elias, R. Nair, T. Mohiuddin, S. Morozov, P. Blake, M. Halsall, A. Ferrari, D. Boukhvalov, M. Katsnelson, A. Geim et K. Novoselov, «Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane», *Science*, vol. 323, pp. 610-613, 2009.
  - [87] S. Ryu, M. Han, J. Maultzsch, T. Heinz, P. Kim, M. Steigerwald et L. Brus, «Reversible Basal Plane Hydrogenation of Graphene», *Nano Letters*, vol. 8, pp. 4597-4602, 2008.
  - [88] P. Chandrasedu, B. Pujari, S. Haldar, B. Sanyal et D. Kanhere, «A systematic study of electronic structure from graphene to graphane», *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 22, p. 465502, 2010.
  - [89] S. Lebègue, M. Klintenberg, O. Eriksson et M. Katsnelson, «Accurate electronic band gap of pure and functionalized graphane from GW calculations», *Physical Review B*, vol. 79, p. 245117, 2009.
  - [90] P. Cudazzo, C. Attaccalite, I. Tokatly et A. Rubio, «Strong Charge-Transfer Excitonic Effects and the Bose-Einstein Exciton Condensate in Graphane», *Physical Review Letters*, vol. 104, p. 226804, 2010.
  - [91] J. Sofo, A. Chaudhari et G. Barber, «Graphane: A two-dimensional hydrocarbon», *Physical Review B*, vol. 75, p. 153401, 2007.
  - [92] A. Du et S. Smith, «Electronic Functionality in Graphene-Based Nanoarchitectures: Discovery and Design via First-Principles Modeling», *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 2, pp. 73-80, 2011.

- [93] J. Robinson, J. Burgess, C. Junkermeier, S. Badescu, T. Reinecke, F. Perkins, M. Zalalutdniov, J. Baldwin, J. Culbertson, P. Sheehan et E. Snow, «Properties of Fluorinated Graphene Films», *Nano Letters*, vol. 10, pp. 3001-3005, 2010.
- [94] O. Leenarts, H. Peelaers, A. Hernandez-Nieves, B. Partoens et F. Peeters, «First-principles investigation of graphene fluoride and graphane», *Physical Review B*, vol. 82, p. 195436, 2010.
- [95] D. Samarakoon, Z. Chen, C. Nicolas et X.-Q. Wang, «Structural and Electronic Properties of Fluorographene», *Small*, vol. 7, pp. 965-969, 2011.
- [96] A. Geim, «Graphene: Status and Propects», *Science*, vol. 324, pp. 1530-1534, 2009.
- [97] S. Bhaviripudi, X. Jia, M. Dresselhaus et J. Kong, «Role of Kinetic Factors in Chemical Vapor Deposition Synthesis of Uniform Large Area Graphene Using Copper Catalyst», *Nano Letters*, vol. 10, pp. 4128-4133, 2010.
- [98] R. Munoz et C. Gomez-Aleixandre, «Review of CVD Synthesis of Graphene», *Chemical Vapor Deposition*, vol. 19, pp. 297-322, 2013.
- [99] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. Dresselhaus et J. Kong, «Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition», *Nano Letters*, vol. 9, pp. 30-35, 2009.
- [100] K. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Lee, J. Kim, K. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi et B. Hong, «Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes», *Nature*, vol. 457, pp. 706-710, 2009.
- [101] Q. Yu, J. Lian, S. Siriponglert, H. Li, Y. Chen et S.-S. Pei, «Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators», *Applied Physics Letters*, vol. 93, p. 113103, 2008.
- [102] J. Wofford, S. Nie, K. McCarty, N. Bartelt et O. Dubon, «Graphene Islands on Cu Foils: The Interplay between Shape, Orientation, and Defects», *Nano Letters*, vol. 10, pp. 4890-4896, 2010.
- [103] S. W. J. Nie, N. Bartelt, O. Dubon et K. McCarty, «Origin of the mosaicity in graphene grown on Cu(111)», *Physical Review B*, vol. 84, p. 155425, 2011.

- [104] H. Wang, G. Wang, P. Bao, S. Wang, W. Zhu, X. Xie et W.-J. Zhang, «Controllable Synthesis of Submillimeter Single-Crystal Monolayer Graphene Domains on Copper Foils by Suppressing Nucleation», *Journal of the American Society*, vol. 134, pp. 3627-3630, 2012.
- [105] Y. Zhang, Z. Li, P. Kim, L. Zhang et C. Zhou, «Anisotropic Hydrogen Etching of Chemical Vapor Deposited Graphene», *ACS Nano*, vol. 6, pp. 126-132, 2012.
- [106] X. Li, C. Magnuson, A. Venugopal, J. An, J. Suk, B. Han, M. Borysiak, W. Cai, A. Velamakanni, Y. Zhu, L. Fu, E. Vogel, E. Voelkl, L. Colombo et R. Ruoff, «Graphene Films with Large Domain Size by a Two-Step Chemical Vapor Deposition Process», *Nano Letters*, vol. 10, pp. 4328-4334, 2010.
- [107] Y.-R. Luo, in *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*, Boca Baton, FL, CRC Press, 2007, p. 9.
- [108] Y. Zhang, L. Zhang, P. Kim, M. Ge, Z. Li et C. Zhou, «Vapor Trapping Growth of Single-Crystalline Graphene Flowers: Synthesis, Morphology, and Electronic Properties», *Nano Letters*, vol. 12, pp. 2810-2816, 2012.
- [109] Y. Kim, W. Song, S. Lee, C. Jeon, W. Jung, M. Kim et C.-Y. Park, «Low-temperature synthesis of graphene on nickel foil by microwave plasma chemical vapor deposition», *Applied Physics Letters*, vol. 98, p. 263106, 2011.
- [110] T. Terasawa et K. Saiki, «Growth of graphene on Cu by plasma enhanced chemical vapor deposition», *Carbon*, vol. 50, pp. 869-874, 2012.
- [111] N. Safron et M. Arnold, «Experimentally determined model of atmospheric pressure CVD of graphene on Cu», *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 2, p. 744, 2014.
- [112] S. Riikonen, A. Krasheninnikov, L. Halonen et R. Nieminen, «The Role of Stable and Mobile Carbon Adspecies in Copper-Promoted Graphene Growth», *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, pp. 5802-5809, 2012.
- [113] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H.-R. Kim, Y. Song, Y.-J. Kim, K. Kim, B. Ozyilmaz, J.-H. Ahn, B. Hong et S. Iijima, «Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes», *Nature Nanotechnology*, vol. 5, pp. 574-578, 2010.

- [114] T. Kobayashi, M. Bando, N. Kimura, K. Shimizu, K. Kadono, N. Umezu, K. Miyahara, S. Hayazaki, S. Nagai, Y. Mizuguchi, Y. Murakami et D. Hobara, «Production of a 100-m-long high-quality graphene transparent conductive film by roll-to-roll chemical vapor deposition and transfer process», *Applied Physics Letters*, vol. 102, p. 023112, 2013.
- [115] S. Choubak, M. Biron, P. Levesque, R. Martel et P. Desjardins, «No Graphene Etching in Purified Hydrogen», *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 4, pp. 1100-1103, 2013.
- [116] C. Jenks et B. Bent, «The Chemistry of Alkyl Iodides on Copper Surfaces. 2. Influence of Surface Structure on Reactivity», *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, pp. 3017-3027, 2000.
- [117] M. Balooch, M. Cardillon, D. Milller et R. Stickney, «Molecular beam study of the apparent activation barrier associated with adsorption and desorption of hydrogen on copper», *Surface Science*, vol. 46, pp. 358-392, 1974.
- [118] R. Madix et J. Benziger, «Kinetic processes on metal single-crystal surfaces», *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 29, pp. 285-306, 1978.
- [119] S. Lee, K. Lee et Z. Zhong, «Wafer Scale Homogeneous Bilayer Graphene Films by Chemical Vapor Deposition», *Nano Letters*, vol. 10, pp. 4702-4707, 2010.
- [120] W. Liu, H. Li, C. Xu, Y. Khatami et K. Banerjee, «Synthesis of high-quality monolayer and bilayer graphene on copper using chemical vapor deposition», *Carbon*, vol. 49, pp. 4122-4130, 2011.
- [121] H. Bi, F. Huang, W. Zhao, X. Lu, J. Chen, T. Lin, D. Wan, X. Xie et M. Jiang, «The production of large bilayer hexagonal graphene domains by a two-step growth process of segregation and surface- catalytic chemical vapor deposition», *Carbon*, vol. 50, pp. 2703-2709, 2012.
- [122] X. Zhang, L. Wang, J. Xin, B. Yakobson et F. Ding, «Role of Hydrogen in Graphene Chemical Vapor Deposition Growth on a Copper Surface», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 136, pp. 3040-3047, 2014.
- [123] S. Ni, W. Wu, S. Xing, Q. Yu, J. Bao, S.-S. Pei et K. McCarty, «Growth from below: bilayer graphene on copper by chemical vapor deposition», *New Journal of Physics*, vol.

- 14, p. 093028, 2012.
- [124] R. Havener, H. Zhuang, L. Brown, R. Henning et J. Park, «Angle-Resolved Raman Imaging of Interlayer Rotations and Interactions in Twisted Bilayer Graphene», *Nano Letters*, vol. 12, pp. 3162-3167, 2012.
- [125] A. Cocemasov, D. Nika et A. Balandin, «Phonons in twisted bilayer graphene», *Physical Review B*, vol. 88, p. 035428, 2013.
- [126] A. Jorio et L. Cançado, «Raman spectroscopy of twisted bilayer graphene», *Solid State Communications*, vol. 175, pp. 3-12, 2013.
- [127] K. Kim, S. Coh, L. Tan, W. Regan, J. Yuk, E. Chatterjee, M. Crommie, M. Cohen, S. Louie et A. Zettl, «Raman Spectroscopy Study of Rotated Double-Layer Graphene: Misorientation-Angle Dependence of Electronic Structure», *Physical Review Letters*, vol. 108, p. 264103, 2012.
- [128] J. Suk, A. Kitt, C. Magnuson, Y. Hao, S. Ahmed, J. An, A. Swan, B. Goldberg et R. Ruoff, «Transfer of CVD-grown monolayer graphene onto arbitrary substrates», *ACS Nano*, vol. 5, pp. 6916-24, 2011.
- [129] L. Gan, D. Zhang et X. Guo, «Electrochemistry: An Efficient Way to Chemically Modify Individual Monolayers of Graphene», *Small*, vol. 8, pp. 1326-1330, 2012.
- [130] T. Breton et D. Bélanger, «Modification of Carbon Electrode with Aryl Groups Having an Aliphatic Amine by Electrochemical Reduction of In Situ Generated Diazonium Cations», *Langmuir*, vol. 24, pp. 8711-8718, 2008.
- [131] A. Das, S. Pisana, B. Chkraborty, S. Piscanec, S. Saha, U. Waghmare, K. Novoselov, H. Krishnamurthy, A. Geim, A. Ferrari et A. Sood, «Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor», *Nature Nanotechnology*, vol. 3, pp. 210-215, 2008.
- [132] V. Chakrapani, J. Angus, A. Anderson, S. Wolter, B. Stoner et G. Sumanasekera, «Charge Transfer Equilibria Between Diamond and an Aqueous», *Science*, vol. 318, pp. 1424-1430, 2007.
- [133] W. Chen, D. Qi, X. Gao et A. Wee, «Surface transfer doping of semiconductors», *Progress in Surface Science*, vol. 84, pp. 279-321, 2009.

- [134] N. Nair, W.-J. Kim, M. Usrey et M. Strano, «A Structure–Reactivity Relationship for Single Walled Carbon Nanotubes Reacting with 4-Hydroxybenzene Diazonium Salt», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, pp. 3946-3954, 2007.
- [135] R. Eloffson et F. Gadallah, «Substituent effects in the polarography of aromatic diazonium salts», *Journal of Organic Chemistry*, vol. 34, pp. 854-857, 1969.
- [136] G. Giovannetti, P. Khomyakov, G. Brocks, V. Karpan, J. van den Brink et P. Kelly, «Doping Graphene with Metal Contacts», *Physical Review Letters*, vol. 101, p. 026803, 2008.
- [137] M. Lucchese, F. Stavale, E. Martins Ferreira, C. Vilani, M. Mautinho, R. Capaz, C. Achete et A. Jorio, «Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene», *Carbon*, vol. 48, pp. 1592-1597, 2010.
- [138] M. Doyle et W. Bryker, «Alkyl Nitrite-Metal Halide Deamination Reactions. 6 Direct Synthesis of Arenediazonium Tetrafluoroborate Salts from Aromatic», *Journal of Organic Chemistry*, vol. 44, pp. 1572-1574, 1979.
- [139] J. Greenwood, T. Phan, Y. Fujita, Z. Li, O. Ivasenko, W. Vanderlinden, H. Van Gorp, W. Frederickx, G. Lu, K. Tahara, Y. Tobe, H. Uji-i, S. Mertens et S. De Feyter, «Covalent Modification of Graphene and Graphite Using Diazonium Chemistry : Tunable Grafting and Nanomanipulation», *ACS Nano*, vol. 9, pp. 5520-5535, 2015.
- [140] A. Ferrari, J. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. Novoselov, S. Roth et A. Geim, «Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers», *Physical Review Letters*, vol. 97, p. 187401, 2006.
- [141] S. Xu, S. Irle, D. Musaev et M. Lin, «Quantum Chemical Study of the Dissociative Adsorption of OH and H<sub>2</sub>O on Pristine and Defective Graphite (0001) Surfaces: Reaction Mechanisms and Kinetics», *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, pp. 1355-1365, 2007.
- [142] D. Boukhvalov et M. Katsnelson, «Enhancement of Chemical Activity in Corrugated Graphene», *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, pp. 14176-14178, 2009.
- [143] C. Dean, A. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. Shepard et J. Hone, «Boron nitride substrates for high-quality



- graphene electronics», *Nature Nanotechnology*, vol. 5, pp. 722-726, 2010.
- [144] K. Novoselov, A. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. Dubonos, I. Grigorieva et A. Firsov, «Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films», *Science*, vol. 306, pp. 666-669, 2004.
- [145] K. Novoselov, E. McCann, S. Morosov, V. Fal'ko, M. Katsnelson, U. Zeitler, D. Jiang, F. Schedin et A. Geim, «Unconventional quantum Hall effect and Berry's phase of  $2\pi$  in bilayer graphene», *Nature Physics*, vol. 2, pp. 177-180, 2006.
- [146] T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn et E. Rotenberg, «Controlling the Electronic Structure of Bilayer Graphene», *Science*, vol. 313, pp. 951-954, 2006.
- [147] A. Kuzmenko, L. Benfatto, E. Cappelluti, I. Crassee, D. van der Marel, P. Blake, K. Novoselov et A. Geim, «Gate Tunable Infrared Phonon Anomalies in Bilayer Graphene», *Physical Review Letters*, vol. 103, p. 116804, 2009.
- [148] M. Rice, «Organic Linear Conductors as Systems for the Study of Electron-Phonon Interactions in the Organic Solid State», *Physical Review Letters*, vol. 37, p. 36, 1976.
- [149] T.-T. Tang, Y. Zhang, C.-H. Park, B. Geng, C. Girit, Z. Hao, M. Martin, A. Zettl, M. Crommie, S. Louie, R. Shen et F. Wang, «A tunable phonon–exciton Fano system in bilayer graphene», *Nature Nanotechnology*, vol. 5, pp. 32-36, 2010.
- [150] Z. Li, C. Lui, E. Cappelluti, L. Benfatto, K. Mak, G. Carr, J. Shan et T. Heinz, «Structure-Dependent Fano Resonances in the Infrared Spectra of Phonons in Few-Layer Graphene», *Physical Review Letters*, vol. 108, p. 156801, 2012.
- [151] E. Cappelluti, L. Benfatto et A. Kuzmenko, «Phonon switching and combined Fano-Rice effect in optical spectra of bilayer graphene», *Physical Review B*, vol. 82, p. 041402, 2010.
- [152] E. Cappelluti, L. Benfatto, M. Manzardo et A. Kuzmenko, «Charged-phonon theory and Fano effect in the optical spectroscopy of bilayer graphene», *Physical Review B*, vol. 86, p. 115439, 2012.
- [153] F. Lapointe, E. Gaufres, I. Tremblay, N. Tang and R. Martel, "Fano Resonances in the Midinfrared Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes Franc," *Physical Review Letters*, vol. 109, p. 094702, 2012.

- [154] X. Li, W. Cai, L. Colombo et R. Ruoff, «Evolution of Graphene Growth on Ni and Cu by Carbon Isotope Labeling», *Nano Letters*, vol. 9, pp. 4268-4272, 2009.
- [155] H. Yan, T. Low, F. Guinea, F. Xia et P. Avouris, «Tunable Phonon-Induced Transparency in Bilayer Graphene Nanoribbons», *Nano Letters*, vol. 14, p. 4581, 2014.
- [156] G. Lalwani, A. Henslee, B. Farshid, L. Lin, F. Kasper, Y. Qin, A. Mikos et B. Sitharaman, «Two-Dimensional Nanostructure-Reinforced Biodegradable Polymeric Nanocomposites for Bone Tissue Engineering», *Biomacromolecules*, vol. 14, pp. 900-909, 2013.
- [157] S. Park, J. Park, S. Sim, M. Sung, K. Kim, B. Hong et S. Hong, «Enhanced Differentiation of Human Neural Stem Cells into Neurons on Graphene», *Advanced Materials*, vol. 23, pp. H263-H267, 2011.
- [158] Y. Wang, Z. Li, J. Wang et Y. Lin, «Graphene and graphene oxide: biofunctionalization and applications in biotechnology», *Trends in Biotechnology*, vol. 29, pp. 205-212, 2011.
- [159] D. Jiang, B. Sumpter et S. Dai, «Unique chemical reactivity of a graphene nanoribbon's zigzag edge», *Journal of Chemical Physics*, vol. 126, p. 134701, 2007.
- [160] H. Liu, Y. Liu et D. Zhu, «Chemical doping of graphene», *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, pp. 3335-3345, 2011.
- [161] F. Lapointe, E. Gaufrès, I. Tremblay, N. Tang, R. Martel et P. Desjardins, «Fano resonances in midinfrared spectra of single-walled carbon nanotubes», *Physical Review Letters*, vol. 109, p. 097402, 2012.

## Annexe

### Voltampérogramme de la réaction d'électrogreffage

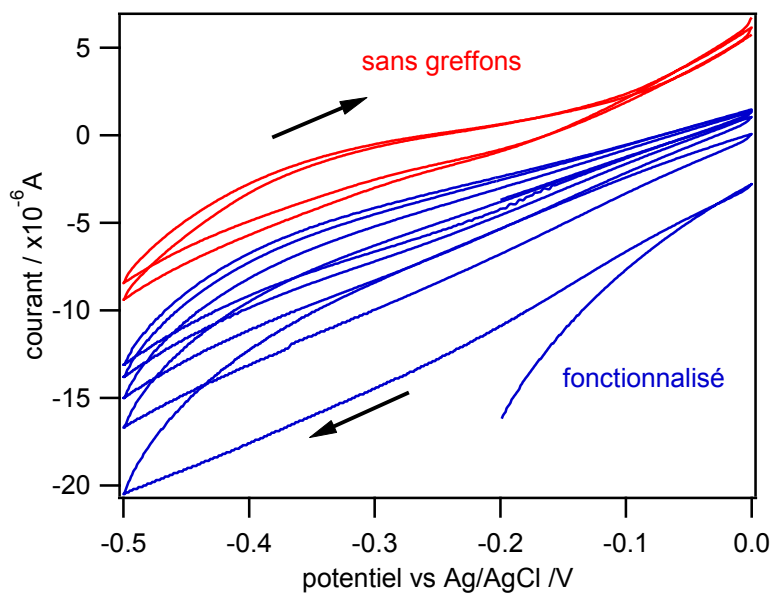


Figure 0.1 : Comparaison du voltampérogramme du blanc et de la réaction d'électrogreffage de motifs iodophényles sur la surface du graphène sur Si/SiO<sub>2</sub> agissant comme électrode de travail, avec contre-électrode de Pt, électrode de référence d'Ag/AgCl, à une vitesse de balayage de 50 mV/s.

## Spectre XPS du graphène fonctionnalisé

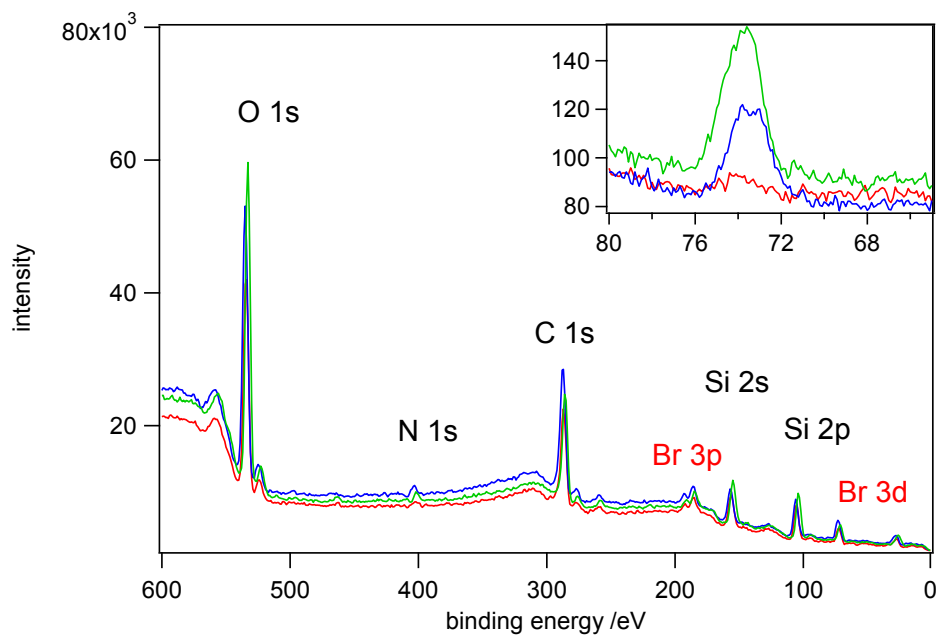


Figure 0.2 : Spectre XPS de survol et spectre haute résolution de Br 3d (coin haut droit) du graphène fonctionnalisé sur cuivre avec une concentration de 4-BBDT de  $10^{-4}$  M pour des temps de 1, 5 et 10 minutes.

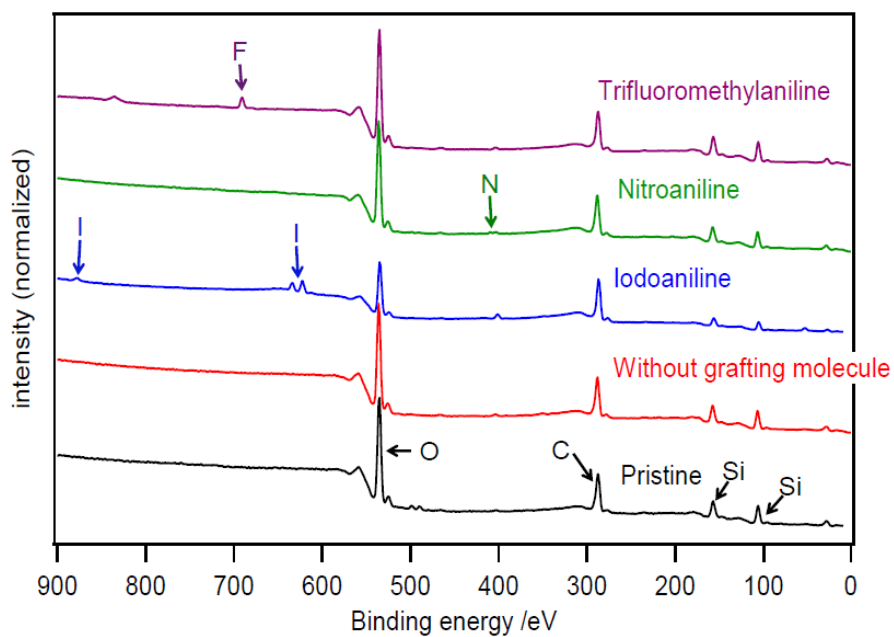
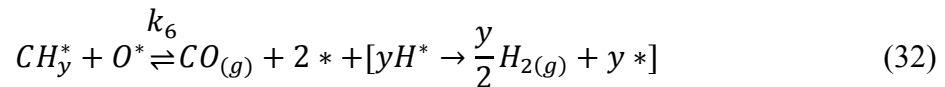
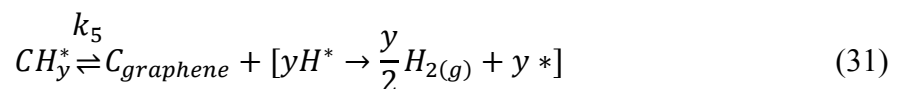
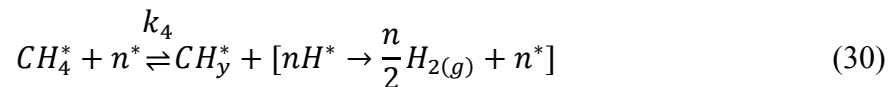


Figure 0.3 : Spectre XPS du graphène fonctionnalisé par méthode électrochimique avec plusieurs dérivés d'aniline.

## Modèle cinétique de croissance de graphène monocouche

Les processus qui constituent la cinétique de croissance sont décrits dans les équations (27) à (33).



Les étapes d'adsorption du  $CH_4$  et de l' $O_2$  sur les sites inoccupés (\*) la surface du cuivre sont très rapides comparé à la formation du graphène. De plus, l'adsorption et désorption de l'hydrogène moléculaire est très difficile sur les surfaces de cuivre [117] [118]

et peuvent être ignorés. Également, la décomposition des impuretés oxydantes en oxygène atomique est considérée irréversible, car cette réaction est stable à cette température [116]. La décomposition du méthane adsorbé est également considérée irréversible étant donné que l'hydrogène atomique a une durée de vie très courte sur la surface de cuivre [117] [118].

Le taux de croissance du graphène est directement proportionnel à la production de l'EIG et étant donné qu'il ne peut y avoir d'adsorption, diffusion ou réaction sur les îlots de graphène monocouche, en sachant que l'hydrogène est requis pour la production de graphène en présence des impuretés oxydantes, le recouvrement de carbone sur la surface du cuivre est exprimé de la façon suivante :

$$\theta_{CH_y} \approx \frac{k_4 K_1 P_{CH_4}}{k_5 + \frac{2k_3 k_6 K_2 P_{O_2}}{k_7 P_{H_2}} \theta_*^2} \theta_*^{(n+1)},$$

En tenant compte que le nombre de sites vacants diminue avec le recouvrement de graphène formé et des facteurs de progression de la croissance,  $f(\theta_{\text{Graphene}})$  qui tiennent en compte des considérations géométriques et diffusion de surface, l'équation du taux de croissance du graphène est la suivante :

$$\frac{d\theta_{\text{Graphene}}}{dt} = k_5 \theta_{CH_y} (1 - \theta_{\text{Graphene}}) f(\theta_{\text{Graphene}}),$$

et en substituant le recouvrement de l'EIG dans cet équation, nous obtenons :

$$\frac{d\theta_{\text{Graphene}}}{dt} = k_{\text{diss}(CH_4^*)} K_{\text{ads}(CH_4)} \frac{P_{CH_4}}{1 + k_{\text{inhib}} \frac{P_{O_2}}{P_{H_2}} \theta_*^2} \theta_*^{(n+1)} (1 - \theta_{\text{Graphene}}) f(\theta_{\text{Graphene}}),$$

où nous pouvons voir que le taux est directement proportionnel au taux d'adsorption/désorption du  $CH_4$  ( $K_{\text{ads}(CH_4)}$  et  $k_{\text{diss}(CH_4^*)}$ ) sur la surface du cuivre, à la pression partielle de méthane  $P_{CH_4}$ , et est dépendant de la présence d'hydrogène  $P_{H_2}$  nécessaire pour inhiber la réaction de gravure du graphène (taux  $k_{\text{inhib}}$ ) par des impuretés oxydantes ( $P_{O_2}$ ) et du nombre de sites vacants diminuant avec le recouvrement de graphène formé ( $1 - \theta_{\text{Graphene}}$ ) et les facteurs de progression de croissance qui tiennent en compte des considérations géométriques et les diffusions de surface ( $f(\theta_{\text{Graphene}})$ ).

Ce modèle démontre donc que lorsque la monocouche est complète, la croissance est terminée, car les espèces précurseurs n'ont plus accès au cuivre qui agit comme catalyseur nécessaire à la décomposition du méthane. De plus, ce modèle montre qu'il est possible d'effectuer la croissance en dedans de temps très court.

## Modèle de la conductivité optique pour le graphène monocouche avec défauts

À partir du modèle présenté à la section 5.3.1, la formule de Kubo peut être remaniée de façon à ce que la conductivité optique peut être présentée de la façon suivante :

$$\begin{aligned} & Re[\sigma_{imp}(\omega)] \\ & \simeq \frac{e^2}{\hbar} (n_{imp} a_0^2) \sum_{\alpha=x,y} \sum_{L=A,B} \frac{1}{N} \sum_{v\mathbf{q}} A_{v\mathbf{q}}^{\alpha L} \frac{|Q_{v\mathbf{q}}^{\alpha L}|^2 - 1 + 2z_{v\mathbf{q}} Re[Q_{v\mathbf{q}}^{\alpha L}]}{|Q_{v\mathbf{q}}^{\alpha L}|^2 (z_{v\mathbf{q}}^2 + 1)}, \end{aligned} \quad (34)$$

avec :

$$z_{v\mathbf{q}} \equiv \frac{\hbar\omega - \hbar\omega_{v\mathbf{q}}}{\Gamma_{v\mathbf{q}}}, \quad (35)$$

où  $N$  est le nombre d'unités de maille dans l'échantillon,  $n_{imp}$  est la densité des défauts,  $a_0$  est le rayon de Bohr,  $-e$  est la charge électronique,  $\alpha$  est la direction spatiale de l'opérateur du courant ( $x$  et  $y$ ) et  $L$  est le site de diffusion des défauts dans les unités de maille du graphène ( $A$  et  $B$ ). Dans ces équations,  $v$  est l'identifiant mode de phonon et  $\mathbf{q}$  est le momentum dans la zone de Brillouin de sorte que  $\omega_{v\mathbf{q}}$  correspond à la fréquence et  $\Gamma_{v\mathbf{q}}$  correspond à la durée de vie du phonon identifié par  $(v\mathbf{q})$ . Le paramètre Fano  $Q_{v\mathbf{q}}^{\alpha L}$  et l'amplitude  $A_{v\mathbf{q}}^{\alpha L}$  affectant la conductivité sont reliés à la fonction de réponse courant-courant  $\mathcal{H}_{v\mathbf{q}}^{\alpha L}$  pouvant être décomposé comme étant la somme de deux termes reliés à la réactivité et l'absorptivité :

$$\mathcal{H}_{v\mathbf{q}}^{\alpha L} = \mathcal{R}_{v\mathbf{q}}^{\alpha L} + i\mathcal{J}_{v\mathbf{q}}^{\alpha L}, \quad (36)$$

de façon à ce qu'on obtient :

$$Q_{v\mathbf{q}}^{\alpha L} \equiv -\frac{\mathcal{R}_{v\mathbf{q}}^{\alpha L}}{j_{v\mathbf{q}}^{\alpha L}} \quad \text{et} \quad A_{v\mathbf{q}}^{\alpha L} \equiv \frac{1}{\hbar\omega_{v\mathbf{q}}} \frac{1}{4\Gamma_{v\mathbf{q}}} |\mathcal{R}_{v\mathbf{q}}^{\alpha L}|^2, \quad (37)$$

Étant donné la nature asymétrique des spectres, il est important de définir la force de couplage du phonon pour mesurer la largeur du mode [152] :

$$P_{v\mathbf{q}} \equiv \frac{1}{4} \sum_{\alpha=x,y} \sum_{L=A,B} \frac{1}{\hbar\omega_{v\mathbf{q}}} \left( |\mathcal{R}_{v\mathbf{q}}^{\alpha L}|^2 + |j_{v\mathbf{q}}^{\alpha L}|^2 \right) \quad (38)$$



